



**Universidade de
Aveiro
Ano 2015**

Departamento de Química

**Raquel Benedita
Ventura Rei**

**Melhoria do processo de lavação das rolhas de
cortiça**



**Raquel Benedita
Ventura Rei**

**Melhoria do processo de lavação das rolhas de
cortiça**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor João Vasco, Diretor do Departamento de Qualidade da Amorim & Irmãos, S.A..

Dedico este trabalho à minha família e ao Tiago por todo o apoio e paciência nos momentos mais difíceis. Sem eles todas as etapas seriam mais árduas de superar.

Dedico ainda à memória dos meus avós que com toda a certeza gostariam de estar presentes nesta etapa da minha vida.

o júri

presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto

Investigadora auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade do Porto

Doutor Dmitry Evtyugin

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro Paulo Fernando Silva Gil

Diretor do Departamento da Engenharia do produto da Amorim & Irmãos, S.A.

Agradecimentos

Gostaria de começar por expressar o meu sincero agradecimento a todas as pessoas e entidades que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

Ao meu orientador na Universidade de Aveiro, o Doutor Dmitry Evtyugin pela orientação e esclarecimentos ministrados ao longo da realização deste trabalho.

Ao meu orientador na empresa Amorim & Irmãos, S.A., Diretor do Departamento de Qualidade, o Doutor João Vasco, pelo apoio prestado no decorrer da elaboração deste trabalho.

À empresa Amorim & Irmãos, S.A. pela oportunidade e pela disponibilidade de todos aqueles que contribuíram no meu processo de integração, de entre os quais saliento a Sandrina Clemente e o Nelson.

Ao Diretor da Engenharia do Produto, Engenheiro Paulo Gil, pelo acompanhamento e bom ambiente de trabalho proporcionado.

Ao Paulo Santos por todo o conhecimento partilhado, toda a dedicação e empenho para que tudo neste trabalho corresse da melhor maneira possível.

Aos Engenheiros da Unidade Industrial Equipar Ana Matos, Rui Dias e Maria Cortez pela esperança que depositaram no projeto.

Ao Departamento de Química e ao Complexo de Laboratórios Tecnológicos pelo material e equipamento cedido para a realização de ensaios e medições.

À aluna de Doutoramento Ana Margarida Salgueiro pela paciência que teve ao longo de todo o trabalho e sempre que foi necessário utilizar o colorímetro e o espectrofotómetro de UV-Vis.

À D. Celeste que tanto me ajudou com as amostras para analisar no FTIR-ATR.

À Engenheira Ana Caço que sempre se disponibilizou a ajudar aquando dos ensaios laboratoriais.

À Diana pela ajuda e boa disposição durante todos estes meses de trabalho.

E por fim agradeço incansavelmente à minha família que proporcionou a oportunidade de chegar aqui. E ao Tiago que tornou os dias de mais cansaço e desânimo em dias melhores e de esperança que tudo iria correr da melhor forma.

Palavras-chave

Cortiça, Lavação, Oxidação, Peróxido de hidrogénio, Brancura ISO.

Resumo

O presente trabalho, realizado na empresa Amorim & Irmãos, S.A. teve como principal objetivo a avaliação e otimização da lavação de rolhas de cortiça técnicas, designadas por Twin Top®, em termos do perfil de consumo de reagentes químicos e do desenvolvimento da sua brancura. Para tal foi desenvolvida uma metodologia de análise de brancura de rolhas Twin Top® que serviu de base para a determinação de uma gama de brancuras aceitável. Para além disto, efetuou-se a avaliação do processo de lavação atualmente praticado e a partir do qual se realizaram os ensaios de otimização a nível laboratorial e piloto. Foram aplicados diferentes métodos de análise tais como, UV-Vis, FTIR-ATR, RMN e brancura ISO. Tendo como base de análise os espectros de refletância difusa de espectroscopia de UV-Vis foi proposta uma metodologia de determinação da brancura de rolhas Twin Top® a 457nm, adoptando as condições da Norma ISO 3688, aplicada na indústria da pasta e papel. De seguida, aplicando o método anteriormente definido, analisaram-se 1000 rolhas Twin Top® de lavação branca. Sendo que os resultados demonstraram que para rolhas dentro de especificação a brancura ISO deve estar entre os 30 e 35%. Foram ainda analisadas rolhas de diferentes classes visuais e provenientes de várias máquinas de lavação da fábrica para determinar possíveis diferenças. Para proceder à avaliação da lavação existente analisaram-se as colas usadas na produção das rolhas, um grânulo de cortiça e a matéria seca do efluente de lavação por FTIR-ATR e RMN. Desta avaliação resultou a presença de compostos de cortiça e cola degradada no efluente de lavação. Determinou-se a concentração dos reagentes intervenientes no processo que se mostraram de acordo com as especificações indicadas pelos fornecedores. Para a otimização da lavação combinou-se o peróxido de hidrogénio e hidróxido de sódio em diferentes quantidades, concentrações e diferentes tempos de reação o que permitiu identificar a melhor alternativa à lavação convencional. Assim existem duas propostas que devem ser tidas em consideração: uma em que a lavação mantém a mesma sequência da convencional e em que se altera o local de adição dos reagentes, que deve ser o mais próxima e direta possível das rolhas, e a outra em que se reduz o tempo do processo em 29,3 min, que compreende apenas uma oxidação e em que a quantidade de reagentes aplicada corresponde à soma dos volumes de reagentes das três oxidações do processo convencional.

Keywords

Cork, Bleaching, Oxidation, Hydrogen peroxide, ISO brightness.

Abstract

This work, carried out in Amorim, SA aimed to the evaluation and optimization of washing techniques cork stoppers, called Twin Top®, in terms of consumption profile of chemical reagents and development of its whiteness. For such was developed a methodology of whiteness analysis to Twin Top® stoppers which formed the basis for determining a range of acceptable whiteness. In addition to this we performed the evaluation of washing process currently practiced which led optimization assays laboratory and pilot level. Different analytical methods have been applied such as, UV-Vis, FTIR-ATR, NMR and ISO whiteness. Based on analysis of the spectra of reflectance UV-Vis spectroscopy was proposed a methodology for determining the whiteness of Twin Top® stoppers to 457 nm adopting the requirements of ISO 3688 applied in the pulp and paper industry. Then, applying the method defined above, were analyzed 1000 stoppers Twin Top® with white washing. The results showed that for corks within specification ISO brightness should be between 30 and 35%. More factory classes and several washing machines stoppers were also analyzed to determine possible differences. To carry out the evaluation of the existing washing analyzed adhesives used in the production of cork stoppers, cork and the dry matter of the washing effluent by FTIR and ATR-NMR, and verified the presence of cork compounds and glue degraded in effluent washing. It determined the concentration of the reagents involved in the process that is shown in accordance with the specifications given by the suppliers. For optimum washing was combined hydrogen peroxide and sodium hydroxide in different quantities and different reaction time allowed to identify the best alternative to conventional washing. Thus there are two proposals that must be taken into account: one in which the washing keeps the same sequence which is conventional and which alters the location of addition of reactants, should be as close as possible and direct the stoppers, and the other in which reduces the process time 29.3 min and comprising only an oxidation in which the amount of reagent applied the sum of the volumes of the reagents used in three oxidation of the conventional process.

Índice

Lista de símbolos e abreviaturas	xiv
1 Introdução.....	1
1.1 A empresa Amorim & Irmãos, S.A.....	1
1.2 Enquadramento e apresentação do projeto	2
2 Revisão bibliográfica	4
2.1 Estrutura morfológica e composição química da cortiça	4
2.1.1 Estrutura Macroscópica da cortiça.....	4
2.1.2 Estrutura Microscópica da cortiça.....	4
2.1.3 Cortiça virgem, secundeira e amadia	5
2.1.4 Composição química da cortiça	7
2.1.5 2,4,6-Tricloroanisol (TCA).....	10
2.2 Principais propriedades físicas da cortiça	11
2.2.1 Densidade.....	11
2.2.2 Impermeabilidade	11
2.2.3 Compressibilidade e elasticidade.....	11
2.2.4 Poder isolante	12
2.2.5 Flutuabilidade.....	12
2.2.6 Resistência ao desgaste mecânico, à corrosão e ao fogo	12
2.2.7 Porosidade.....	12
2.3 Aplicações da cortiça	13
2.4 Tipos de rolhas produzidos na Amorim & Irmãos	14
2.5 Processo produtivo das rolhas de cortiça e controlo de qualidade	15
2.6 Práticas da Amorim & Irmãos para aumentar a qualidade das rolhas técnicas	18
2.7 Lavação das rolhas de cortiça.....	19
2.7.1 Branqueamento.....	20
2.8 Objetivos do projeto	22
3 Materiais, métodos e procedimentos experimentais.....	23
3.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível	23
3.2 FTIR-ATR (Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada)	25
3.3 RMN (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear).....	25
3.4 Plano de trabalho.....	26
3.5 Procedimentos Experimentais	27

3.5.1	Determinação da brancura aceitável	27
3.5.2	Avaliação do processo de lavação.....	27
3.5.3	Ensaio de otimização	29
4	Resultados e Discussão	34
4.1	Desenvolvimento de um método de análise da brancura das rolhas de cortiça.....	34
4.2	Determinação da brancura aceitável.....	35
4.3	Avaliação do processo de lavação.....	38
4.3.1	Determinação da concentração e pH dos reagentes	38
4.3.2	Determinação da composição do efluente de lavação	39
•	Avaliação por titulação potenciométrica do consumo dos produtos de reação (peróxido de hidrogénio residual)	39
•	Avaliação dos compostos presentes no efluente de lavação por FTIR-ATR	39
•	Avaliação dos compostos presentes no efluente de lavação por RMN	42
•	Quantificação da cola degradada no efluente de lavação	44
4.3.3	Análise ICP-AES da água usada na lavação.....	44
4.4	Otimização do processo de lavação das rolhas Twin Top®.....	46
4.4.1	Lavagem no equipamento laboratorial	46
4.4.2	Lavagem no equipamento piloto.....	48
5	Conclusões	54
5.1	Limitações e Trabalho futuro	56
6	Bibliografia	57
7	Anexos.....	61

Índice de Figuras

Figura 1-Esquema das unidades de negócio da Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A. .	1
Figura 2-Marcação dos anéis de crescimento no corte transversal [9].	4
Figura 3-Esquema da estrutura das células de cortiça (1) e SEM micrograph da cortiça natural após o cozimento (a) seção radial e (b) seção tangencial (adaptado de [10] e[11], respetivamente).	5
Figura 4-Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A-Entrecasco após o descortiçamento; B- 30 dias depois; C- No fim do Outono; D- 9 anos depois.	6
Figura 5-Esquema da composição química da cortiça.	7
Figura 6-Modelo da suberina. C: carbohidrato, P: fenólico, S:suberina (adaptado de [16]).	8
Figura 7-Álcoois precursores das unidades que compõe a lenhina (adaptado de [17]).	9
Figura 8-Esquema da estrutura de um segmento da cadeia de celulose (Adaptado de [19]).	9
Figura 9-Percentagem de vendas por aplicação a) em Portugal e b) na Amorim & Irmãos.	13
Figura 10-Fluxo de produção da empresa Amorim & Irmãos [26].	15
Figura 11-Esquema de produção das rolhas Twin Top®.	15
Figura 12-Três etapas do descortiçamento: extração, remoção e marcação da árvore [25].	16
Figura 13-Imagem do granulado de cortiça.	16
Figura 14-Extensão formando bastões de aglomerado de cortiça.	16
Figura 15-Corpo da rolha de cortiça após o corte.	17
Figura 16-Aspetto das rolhas de cortiça após a colagem dos discos.	17
Figura 17-Tambor de lavação das rolhas de cortiças no final da lavação [29].	21
Figura 18-Espetro eletromagnético [32].	23
Figura 19-Espectrofotómetro de UV-Vis Evolution 220 usado nas medições	24
Figura 20-Espectrofotómetro CM-2300d usado nas medições das percentagens de brancura ISO.	24
Figura 21-Espectrofotómetro de FTIR-ATR Tensor 27.	25
Figura 22-Espectrofotómetro de Ressonância Magnética Nuclear utilizado.	26
Figura 23-Montagem do equipamento de simulação da Lavagem à escala laboratorial	30
Figura 24 -Máquina piloto usada nos ensaios.	32
Figura 25-Copo de entrada de reagentes da máquina piloto de simulação da lavagem.	32
Figura 26-Espetro UV/Vis de rolhas sem lavar, naturais, com lavagem Cerveja e com lavagem Branca.	34
Figura 27-FTIR-ATR do efluente de lavagem.	39
Figura 28-Espetro de FTIR-ATR de um grânulo de cortiça.	40
Figura 29-Espetro de FTIR-ATR da cola dos discos e do corpo usadas nas rolhas TT.	40

Figura 30-FTIR-ATR da cortiça, do efluente de lavação, das colas do corpo (B e F) e das colas de discos.....	41
Figura 31-Espetro de RMN da matéria seca do efluente de lavação.....	43
Figura 32-Espetro de RMN da cortiça.	43
Figura 33-Comparação das percentagens de brancura obtidas para os vários métodos de lavação testados.....	52

Índice de Tabelas

Tabela 1-Unidades fabris da Amorim & Irmãos, S.G.P.S. e respetivas operações.....	2
Tabela 2-Resumo dos tipos de rolhas e suas principais características e utilizações [24].....	14
Tabela 3-Quantidades de reagentes adicionados em cada operação da Lavação e duração de cada uma.....	30
Tabela 4-Programa da máquina piloto para a lavação Normal e para alternativas com três oxidações.....	32
Tabela 5-Quantidade de cada reagente utilizada consoante o número de rolhas.....	33
Tabela 6-Médias dos valores de absorvância, refletância e brancura ISO para rolhas muito brancas, brancas e aceitavelmente brancas.	35
Tabela 7-Resumo dos resultados das medições de brancura com o colorímetro.	36
Tabela 8-Resumo dos resultados das medições da brancura com o colorímetro em cinco pontos da rolha.	36
Tabela 9-Resumo das brancuras ISO de 850 rolhas da máquina de Lavação nº3.	37
Tabela 10-Resumo das brancuras ISO de 550 rolhas da máquina de Lavação nº6.	37
Tabela 11-Resumo das brancuras ISO obtidas para 350 rolhas de classe A.	38
Tabela 12-Characterização dos reagentes da lavação.	38
Tabela 13-Evolução do consumo de peróxido de hidrogénio.....	39
Tabela 14-Resumo dos picos obtidos para o FTIR-ATR da cortiça, do efluente de lavação e das colhas usadas na rolha.	42
Tabela 15-Picos evidenciados pelos espectros de RMN para a cortiça e o efluente de lavação.	43
Tabela 16-Quantidade de cola degradada presente na matéria seca do efluente de lavação.	44
Tabela 17-Resultados das análises ICP à água da reação.	45
Tabela 18-Vantagens e desvantagens da permuta iónica.	46
Tabela 19-Resumo da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavação Normal.	46
Tabela 20-Resumo da repetição da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavação Normal.....	46
Tabela 21-Resumo da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavação com o dobro do hidróxido de sódio a metade da concentração.....	47
Tabela 22-Resumo da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavação juntando os reagentes antes da entrada no evaporador rotativo.....	47
Tabela 23-Resumo da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavação com o peróxido em duas fases.....	47

Tabela 24-Resultados da lavação convencional em condições piloto	48
Tabela 25-Resumo das brancuras obtidas nos vários ensaios à escala piloto.	49
Tabela 26-Resumo dos ensaios piloto com a soda a metade na 3ª Oxidação, com a soda a metade e tudo em 1 Oxidação e apenas 2 Oxidações.....	50
Tabela 27-Repetições do Ensaio com apenas 1 oxidação com a carga total de reagentes	50
Tabela 28-Repetição do Ensaio convencional com alteração do local de entrada dos reagentes do copo para a porta.	51
Tabela 29-Resultados da lavação com peróxido de hidrogénio a 49,5%.	51
Tabela 30-Correspondência entre o método testado e o número do ensaio atribuído.....	52

Lista de símbolos e abreviaturas

Símbolo	Significado
<i>A</i>	Absorvância
<i>c</i>	Concentração da substância absorvente
<i>C</i>	Concentração do reagente
<i>FD</i>	Fator de diluição
<i>FTIR – ATR</i>	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada
<i>ICP – AES</i>	Espectrometria de Emissão Atômica por Indução de Plasma Acoplado
<i>I&D</i>	Investigação e Desenvolvimento
<i>k</i>	Coefficiente de absorção molar
<i>l</i>	Distância que a luz atravessa pelo corpo
<i>m</i>	Massa de reagente
<i>M</i>	Metal que causa a degradação do peróxido de hidrogénio
<i>n</i>	Dimensão da amostra
<i>R</i>	Refletância absoluta da camada de amostra
<i>RMN</i>	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
<i>s</i>	Coefficiente de espalhamento
<i>TCA</i>	2,4,6-Tricloroanisol
<i>TT</i>	Rolhas Twin Top [®]
<i>UI</i>	Unidade Industrial
<i>UV – Vis</i>	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível
<i>V</i>	Volume
<i>α</i>	Valor decimal do nível de confiança
<i>ε</i>	Absortividade molar
<i>λ</i>	Comprimento de onda
<i>σ</i>	Desvio padrão

1 Introdução

1.1 A empresa Amorim & Irmãos, S.A.

A Corticeira Amorim iniciou a sua atividade em 1870 com a fundação de uma fábrica de produção manual de rolhas de cortiça na cidade de Vila Nova de Gaia. Deste então a expansão da empresa tem sido notória e atualmente é constituída por 30 unidades industriais que perfazem 84 empresas espalhada pela Europa, Africa e América do Norte e do Sul [1].

A Corticeira Amorim é o maior produtor e fornecedor de rolhas a nível mundial, vendendo a mais de 15 mil clientes ativos em 82 países, incluindo as caves mais conceituadas do mundo [2].

A produção mundial de rolhas de cortiça é de 12 mil milhões /ano, onde a Amorim & Irmãos é responsável por 4 milhões o que, aliado aos restantes volumes de negócio, se traduz num volume de negócios de 534 milhões de euros anuais [3, 4].

A Amorim & Irmãos prima pela variedade sempre associada à qualidade, sendo por isso certificada segundo as normas ISO 9001:2000, 14001:2004 e 22000:2005. Além destas é ainda certificada com o sistema Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP) e segue-se pelo Código Internacional de Práticas Rolheiras e pela Food and Drug Administration (FDA). Assim é garantido que todos os produtos que saem da empresa possuem os padrões de qualidade exigidos pelo cliente [5].

A Corticeira Amorim S.G.P.S., SA é dividida em 6 sectores como apresentado na Figura 1. Destes, cinco constituem as unidades de negócio da empresa, os quais são: Rolhas (Amorim & Irmãos, S.G.P.S.), Matérias-Primas (Amorim Natural Cork, S.A.), Isolamentos (Amorim Isolamentos, S.A.) , Revestimentos (Amorim Revestimentos, S.A.) e Aglomerados Compósitos (Amorim Cork Composites, S.A.).

Um dos maiores objetivos da empresa passa por satisfazer as necessidades dos seus clientes, o que a levou a criar um departamento de Inovação & Desenvolvimento (Amorim Cork Research) por forma a melhorar todos os aspetos associados à produção e ao produto.



Figura 1-Esquema das unidades de negócio da Corticeira Amorim S.G.P.S., S.A. .

Para a produção de rolhas a empresa Amorim tem em funcionamento oito unidades industriais por forma a satisfazer todas as necessidades do mercado. Estas unidades industriais e suas respetivas funções encontram-se apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1-Unidades fabris da Amorim & Irmãos, S.G.P.S. e respetivas operações.

Unidas industriais da Amorim & Irmãos, S.G.P.S.[1]	Tipo de operação
Amorim & Irmãos- Lamas (AI)	Produção de rolhas naturais e colmatadas
Amorim Distribuição (AD)	Acabamento (Marcação e tratamento) de rolhas naturais, colmatadas, aglomeradas, Neutrocork, Advantec® e Twin Top®.
Champcork (CPK)	Produção de rolhas de champanhe e aglomeradas
TopSeries	Produção de rolhas capsuladas e especialidades
Valada	Escolha de rolhas naturais e colmatadas
Porto Cork	Escolha, lavação e tratamento de rolhas naturais
De Sousa (DS)	Produção de rolhas aglomeradas Neutrocork®
Equipar (EQP)	Produção de rolhas aglomeradas e Twin Top®

1.2 Enquadramento e apresentação do projeto

O sobreiro (*Quercus suber* L.) é uma árvore de características muito especiais, nativa de regiões Mediterrânicas, concentrada principalmente em países como Portugal, Espanha, Itália, França, Marrocos e Argélia [6].

Estima-se que existam mais de 2,3 milhões de hectares de montado, dos quais 716 mil se situam em Portugal, o que corresponde a 22,5% da área florestal nacional [2, 6]. Isto traduz-se num volume de vendas no valor de 952 milhões de euros [7]. A produção mundial desta matéria-prima é de cerca de 340 mil toneladas, sendo que Portugal é responsável por 55% dessa produção [3].

Este tipo de árvore tem um tempo médio de vida de 150 a 200 anos durante os quais ocorrem cerca de 16 descortiçamentos intervalados por períodos de 9 anos [6].

A cortiça é um tecido vegetal muito preservado pelo homem devido às suas características inimitáveis pelo mesmo. Este é um tecido não diferenciado constituído por células prismáticas com paredes suberificadas cujo interior é oco e se encontra ocupado com um gás semelhante ao ar. As suas principais qualidades são a leveza ao ponto de flutuar, a impermeabilidade a líquidos e gases, a elasticidade e compressibilidade, o excelente isolamento térmico e acústico, o facto de ter uma combustão lenta e a sua resistência ao atrito. Para além disso tem a vantagem de ser um material renovável, reciclável e 100% natural [8].

Quercus suber L. é uma espécie em que a primeira periderme pode persistir durante muito tempo, ou mesmo durante toda a vida da árvore. Neste caso, a felogene sofre divisões radiais de

forma a poder acompanhar o crescimento em diâmetro do tronco. Além disso o felogénio apresenta capacidade regenerativa contínua e uniforme formando uma camada com a mesma longevidade da primeira. Este processo ocorre quando a primeira camada morre devido a fatores externos como o descortiçamento [9].

Estas características preponderantes do felogénio do sobreiro (longevidade, continuidade periférica e capacidade de regeneração), juntamente com a grande quantidade de células produzida, permitem fazer a exploração comercial de forma sustentada da cortiça, e tornando-a num produto tão interessante industrialmente e, por isso, tão valorizado [9].

O presente projeto baseia-se num trabalho de investigação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e realizou-se em ambiente empresarial no qual a empresa de acolhimento foi a Amorim & Irmãos, S.A.. Este tem por base o desenvolvimento de um método que permita a análise da brancura para as rolhas Twin Top[®] produzidas na Unidade Industrial Equipar e a determinação da escala de brancuras admissível. Outro objetivo passa pela avaliação do processo de lavação existente seguido da sua otimização.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Estrutura morfológica e composição química da cortiça

2.1.1 Estrutura macroscópica da cortiça

A cortiça é constituída por células não diferenciadas com paredes relativamente finas geradas pelo felogénio que é um tecido meristemático com capacidade de divisão celular. O crescimento deste tecido varia consoante a altura do ano, ocorrendo a sua atividade máxima na estação de crescimento (Primavera), o que implica uma formação numerosa de células mais longas e de parede mais fina, formando assim uma camada mais espessa e menos densa. A atividade mínima do felogénio ocorre durante o Verão/Outono formando-se um menor número de células e estas são mais curtas e de parede mais grossa, o que faz com que a camada que estas células formam seja mais densa e menos espessa. Esta diferença entre camadas, tal como nas restantes árvores, permite determinar a sua idade [9, 10] Na Figura 2 observa-se a marcação dos anéis de crescimento onde se pode distinguir o acima explicado.

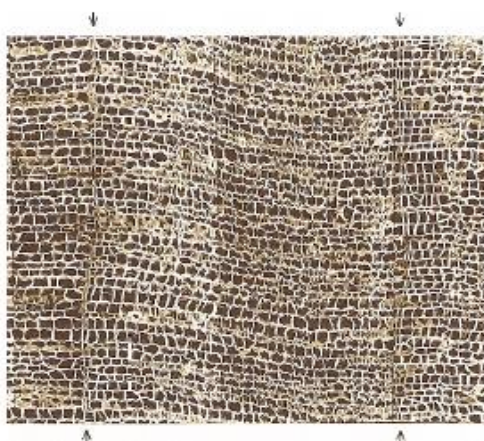


Figura 2-Marcação dos anéis de crescimento no corte transversal [9].

Este processo gera células de cortiça que podem constituir o felema (para o exterior) e em menor quantidade o feloderme (para o interior) [11].

2.1.2 Estrutura microscópica da cortiça

A cortiça é constituída por células sem espaços entre si cujo conteúdo desapareceu durante o crescimento e posteriormente sofreu um processo de suberificação das membranas celulares. As células comunicam entre si por plasmodesmos que são microcanais que atravessam a parede celular [10].

Apenas 10-15% do volume das células da cortiça correspondem ao volume das paredes celulares, o que significa que os restantes 85-90% é espaço vazio. Esta estrutura é que confere a este material as suas propriedades de isolamento e resiliência [10].

A parede celular é composta por cinco camadas como mostra a Figura 3 (1): duas de natureza celulósica que forram as cavidades celulares; duas mais interiores suberificadas que conferem impermeabilidade e uma camada média lenhificada que confere rigidez e estrutura [10].

As células de cortiça são prismáticas de secção hexagonal variando o número de lados entre 5 e 7, como mostra a Figura 3 (2). Estas apresentam dimensões médias de 30 a 40 μm de largura e 35 a 45 μm de altura. Assim, 1 cm^3 de cortiça possui em média 30 a 42 milhões de células [10].

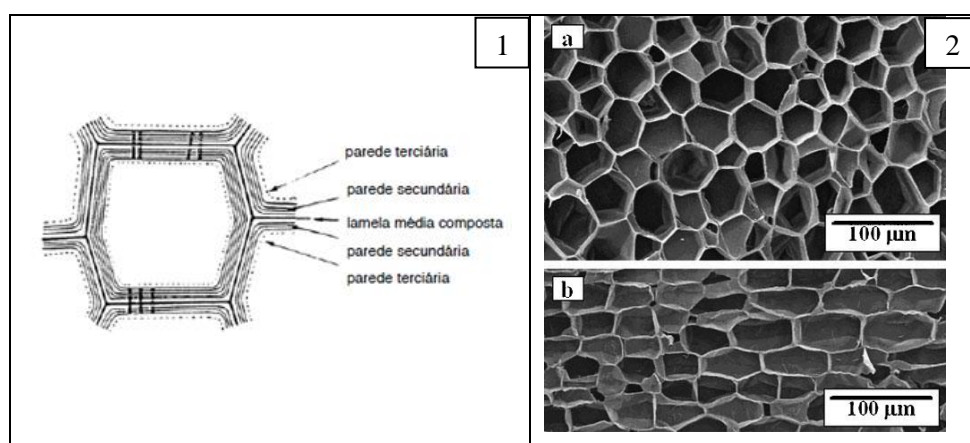


Figura 3-Esquema da estrutura das células de cortiça (1) e SEM micrograph da cortiça natural após o cozimento (a) seção radial e (b) seção tangencial (adaptado de [10] e [11], respetivamente).

A cortiça tem características excepcionais como isolante, características que se devem em parte ao facto de 85-90% do seu volume ser ar e ainda por as células que a constituem serem mais pequenas do que as restantes células de materiais ordinários. A transferência de calor por condução é tanto menor quanto menor a quantidade de material sólido da estrutura das células. Este fator decresce significativamente para cortiça expandida termicamente e daí ser usado aglomerado de cortiça expandido para este fim [10].

Por outro lado a transferência de calor por convecção aumenta com o aumento do tamanho das células. Como referido acima, a cortiça possui células pequenas o que faz com que este fator seja irrelevante. Por fim, também a transferência de calor por radiação depende do tamanho das células e para este efeito quanto menores forem as células mais vezes o calor terá de ser absorvido e re-irradiado [10].

2.1.3 Cortiça virgem, secundeira e amadia

As primeiras células que se formam após a diferenciação do felogénio são tangencialmente achatadas e possuem paredes deformadas devido à resistência da epiderme à sua expansão. Assim, à primeira cortiça formada por este felogénio dá-se o nome de cortiça virgem. Esta apresenta uma estrutura bastante irregular, com anéis de crescimento não concêntricos, canais

lenticulares desalinhados segundo a direção radial (estruturas que atravessam o tecido suberoso e permitem as trocas gasosas entre a atmosfera e os tecidos vivos da árvore [12]), e uma superfície externa intensamente fendilhada conferindo-lhe um aspeto rugoso. Por conseguinte, esta cortiça não é usada na produção de rolhas e o seu interesse económico é reduzido, sendo essencialmente usada para trituração e aglomerados [9].

No primeiro descortiçamento, também designado por desboia, da cortiça virgem, que ocorre 20 ou 30 anos após o nascimento da árvore, a separação desta do entrecasco (tecido que lhe está subjacente) ocorre por rotura das células de felogénio e das células de cortiça mais recentes, ficando o entrecasco exposto aos fatores exteriores o que determina a morte do felogénio [9].

Os tecidos do entrecasco exteriores ao felogénio, a raspa ou costa da cortiça, vão formar o revestimento exterior da nova casca de cortiça que seca, contrai e endurece, fendilhando devido ao crescimento, como mostra na Figura 4 [9]. Analogamente, a parte interna do tecido suberoso, que corresponde à última camada de crescimento anual, é designada por “barriga” ou “ventre”. Este tem menor elasticidade que outras camadas e apresenta orifícios e canais lenticulares (poros). A porosidade está estreitamente ligada à qualidade da cortiça.[10]

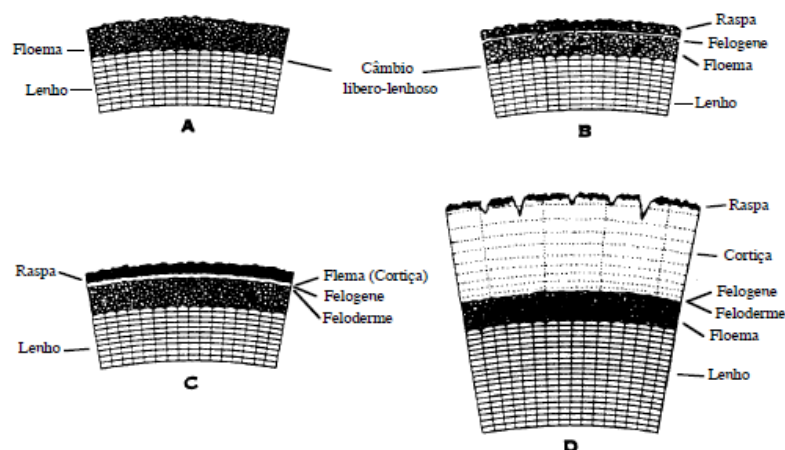


Figura 4-Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A-Entrecasco após o descortiçamento; B- 30 dias depois; C- No fim do Outono; D- 9 anos depois.

O segundo descortiçamento 9 anos depois dá origem à cortiça secundeira que, apesar de apresentar uma estrutura mais homogénea que a primeira, as suas camadas anuais de crescimento apresentam ainda alguma ondulação conferindo-lhe uma estrutura irregular, sendo o seu aproveitamento semelhante ao da cortiça virgem.

Cerca de 40 anos após o nascimento do sobreiro dá-se o terceiro descortiçamento do qual se obtém cortiça amadia que apresenta a qualidade necessária na fabricação de produtos mais exigentes como é o caso das rolhas. Estas novas propriedades da cortiça são devidas a homogeneidade e ao crescimento regulares.

O descortiçamento dá-se por extração de peças semi-tubulares do tronco e ramos do sobreiro, sem que este seja totalmente “despido” do seu revestimento suberoso, sob pena de não sobreviver a esta operação [10].

2.1.4 Composição química da cortiça

Em 1787 foram realizados os primeiros estudos sobre a composição da cortiça pela mão de Brugnatelli que submeteu a cortiça a um tratamento de ácido cítrico obtendo ácido subérico. Em 1815 o químico francês Chevreul ao extrair a cortiça com diversos produtos obteve uma substância insolúvel em água e em álcool a qual deu o nome de suberina [9].

Devido à variabilidade de métodos e de fatores como a origem, a idade, as condições atmosféricas e de fauna e flora a que a cortiça está exposta, a composição química desta varia de autor para autor [9].

A cortiça é composta pela suberina como componente maioritário que corresponde a 45% e é responsável pela compressibilidade e elasticidade da cortiça. O segundo componente em maior percentagem é a lenhina que perfaz 27% e é um componente estrutural das paredes celulares da cortiça. O grupo dos polissacarídeos corresponde a 12% da composição e também está ligado à estrutura da cortiça. Os ceroídes que equivale a 6% da composição e cuja função é repelir a água, contribuindo assim para a impermeabilidade. O grupo dos taninos são 6% da composição da cortiça e conferem a esta a sua cor e servem também como material de proteção e conservação. Por fim as cinzas são os restantes 4% [9].

Os extratáveis (conjunto de substâncias extraídas de um material vegetal usando solventes orgânicos neutros ou algo polares e água) contêm uma fração lipocerosa que desempenha, na parede celular, a função de impermeabilização das células e uma fração fenólico-polifenólica cuja função, embora ainda não totalmente conhecida, pensa-se que esteja relacionada com a proteção ataques de organismos biológicos [9].

Um esquema da composição química da cortiça é apresentado na Figura 5 [9].

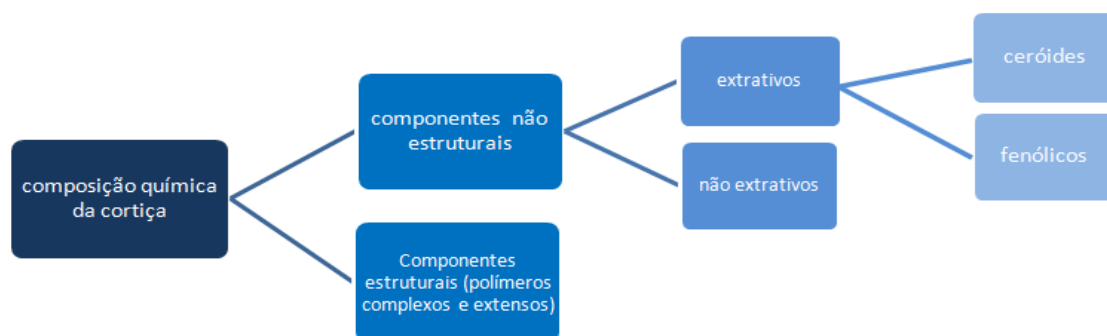


Figura 5-Esquema da composição química da cortiça.

- **Suberina**

Quando as plantas colonizaram o ambiente terrestre tiveram de se proteger a si mesmas contra a dissecação. Uma estratégia foi a formação de suberina, um biopolímero extracelular. Esta tem como principal função atuar como uma barreira transportadora de água e solutos, permitindo que este transporte seja devidamente controlado. Para além disso, impede que ocorra uma invasão patogénica na planta [13].

A suberina, responsável pela maioria das características e propriedades da cortiça, é praticamente infusível, é insolúvel em água, álcool e na grande maioria dos solventes usuais, sendo apenas atacada pelas soluções alcalinas que a despolimerizam [9]. Esta é um poliéster aromático-alifático reticulado encontrado principalmente nas paredes celulares de tecidos externos da parte aérea ou subterrânea de muitas plantas sobretudo na casca exterior das plantas superiores e ainda na periderme dos tubérculos. Este composto constitui entre 38-62% do peso da cortiça e confere-lhe propriedades como a sua elasticidade, baixa densidade, impermeabilidade para líquidos e gases, resistência ao fogo, isolamento sonoro e térmico e ainda a sua resistência ao apodrecimento [14].

A estrutura polimérica da suberina não pode ser definida em termos de uma unidade de repetição de um monómero, uma vez que o arranjo espacial destas unidades não pode ser definido com precisão, mesmo quando a sua abundância relativa é conhecida.

A maioria dos compostos do domínio alifático da suberina são porções de poliéster ramificado composto principalmente por longas cadeias de ácidos α,ω -dicarboxílicos (ácido hidroxicinâmico) e α -hidroxiácidos gordos unidos por unidades de glicerol. O segundo domínio é formado por um polímero de lenhina separado do domínio alifático[15]. (Figura 6)

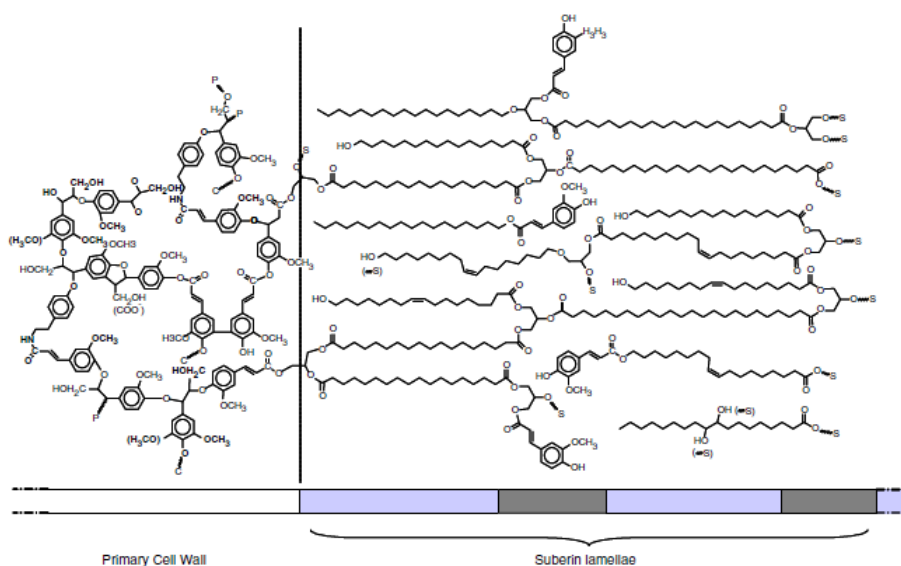


Figura 6-Modelo da suberina. C: carboidrato, P: fenólico, S:suberina (adaptado de [16]).

- **Lenhina**

A lenhina é um polímero aromático irregular formado por desidrogenação enzimática de fenilpropanos e é responsável por conferir à cortiça propriedades como a sua rigidez e alguma permeabilidade e serve ainda como suporte para a mesma.

Esta é composta por unidades que podem ter como precursores os álcoois *trans*-coniferílico (1), *trans*-sínipílico (2) e *trans-p*-comarílico (3), como mostra a Figura 7. À semelhança da suberina, também a lenhina é um composto insolúvel na maioria dos solventes comuns e cuja

composição pode variar consoante a proporção destes três álcoois presente na sua polimerização [17].

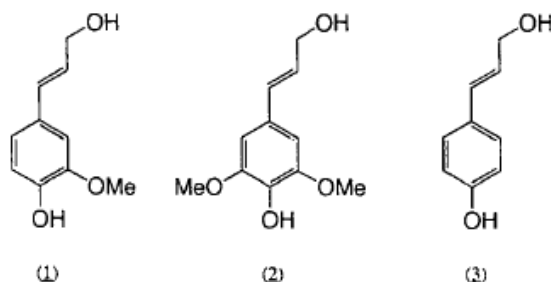


Figura 7-Álcoois precursores das unidades que compõe a lenhina (adaptado de [17]).

A lenhina é uma macromolécula aromática amorfa constituída pelas unidades fenilpropanoicas referidas com ligações complexas carbono-carbono e éteres que impedem a transformação desta em fragmentos de polímero de baixo peso molecular e ainda o seu isolamento sem que ocorra a alteração da sua estrutura [17].

- **Celulose**

A celulose é um homopolímero linear composto por resíduos de β -glucopirranose ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas como esquematizado na Figura 8. O grau de polimerização é frequentemente muito elevado, tendo sido relatados 15000 resíduos numa única cadeia, o que faz com que a celulose seja um dos mais longos polissacarídeos conhecidos [18].

Devido à sua elevada tendência para formar ligações de hidrogénio inter- e intramoleculares, conjuntos de moléculas de celulose agregam-se formando microfibras, as quais formam ou regiões muito ordenadas (cristalinas) ou menos ordenadas (amorfas). As microfibras, por sua vez, agregam-se dando origem às fibrilas e estas, por fim, formam as fibras de celulose. A estrutura apertada da fibra, criada pelas ligações de hidrogénio, resulta nas propriedades típicas da celulose, como a alta força de tensão e insolubilidade na maioria dos solventes [19].

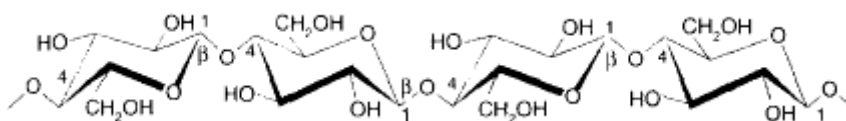


Figura 8-Esquema da estrutura de um segmento da cadeia de celulose (Adaptado de [19]).

- **Hemiceluloses**

Usualmente as hemiceluloses são definidas como os polissacarídeos não celulósicos das paredes celulares das plantas. A celulose e a maioria das hemiceluloses são carboidratos estruturais que formam o “*bulk*” da estrutura de suporte das células da planta: a parede celular [18]. No seu estado nativo as hemiceluloses são amorfas e têm um grau de polimerização da ordem das 200 a 300 unidades de repetição. Os principais monossacarídeos que as compõem

são a D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose e L-ramnose, sendo que ainda pode conter resíduos de ácido urónico [19].

- **Taninos**

Os taninos são compostos extratáveis de origem fenólica solúveis em água que podem ser agrupados em dois tipos: hidrolisáveis e condensados. Os taninos hidrolisáveis são responsáveis por conferir uma cor escura à rolha e depósitos sobre superfícies metálicas [18]. Estes são ésteres de um poliál alifático e ácidos fenólicos e podem ser hidrolisados.

Os taninos condensados são oligómeros e polímeros de unidades de polihidroxi flavon-3-ol. As unidades de repetição são unidas por ligações do tipo C4-C6 ou C4-C8 [17].

2.1.5 2,4,6-Tricloroanisol (TCA)

O 2,4,6-Tricloroanisol é um composto químico presente na madeira, vinho, água, solo, legumes, fruta e ainda na cortiça, cujo ponto de volatilização ocorre a uma temperatura de 60°C. Este é apontado como o principal responsável pelo desvio organolético também vulgarmente conhecido como “mofo” ou “sabor a rolha”. Este efeito é causado por quantidades de TCA detetadas sensorialmente da ordem dos 1,4-10,0 ng/L. Os veículos de contaminação do vinho com TCA podem ser não só a rolha de cortiça mas também a barrica de madeira em que este estagiou, os equipamentos enológicos utilizados no seu engarrafamento, as paletes de madeira nas quais as garrafas foram transportadas entre outros [20].

Por outro lado, este composto pode ser formado em algum destes meios, bastando que estes estejam contaminados com clorofenóis, que são os principais precursores do TCA. Assim, é expressamente proibido pelo Código Internacional de Práticas Rolheiras o uso de cloro ou de meios contendo este composto halogenado em qualquer fase da fabricação da rolha. Por este motivo, desde há 15 anos que a indústria corticeira eliminou a lavagem com derivados de cloro [20]. Os cloroanisóis são formados a partir de clorofenóis por ação de enzimas presentes nos fungos que podem ser encontrados na cortiça [20].

Uma das soluções desenvolvida no Departamento de I&D da Amorim & Irmãos consiste na destilação por arrastamento de vapor em que os compostos voláteis, como é o caso do TCA, são levados juntamente com uma corrente de vapor de água. Este método é denominado por ROSA® *Rate of Optimal Steam Application* e permite a eliminação parcial deste composto indesejável, mantendo-o abaixo do nível de deteção [20].

2.2 Principais propriedades físicas da cortiça

2.2.1 Densidade

O tecido suberoso apresenta uma baixa densidade que se enquadra em valores entre os 0,12-0,24 g/cm³. Estes valores tão baixos devem-se ao facto de apenas 10 a 15% do seu volume total corresponder ao volume das paredes celulares, sendo o resto composto por ar ou uma mistura gasosa. Estas duas características levam a que este material tenha um volume específico, que é dado pela razão entre o volume e o peso de uma fração deste material, elevado o que se traduz numa densidade média reduzida. Esta propriedade é responsável pelas especiais propriedades físico-mecânicas da cortiça e ainda pela sua boa capacidade como vedante [9].

Por outro lado, quando devido à sua baixa densidade, a cortiça se torna demasiado leve ou fofa outra das suas mais importantes características, a elasticidade, é colocada em causa. As variações na densidade da cortiça são devido ao tamanho dos anéis de crescimento (o aumento da largura do anel provoca um decréscimo da densidade) mas, principalmente, devido à natureza da própria árvore [9].

2.2.2 Impermeabilidade

A cortiça é um material pouco permeável a líquidos e a gases. Esta característica deve-se à presença da suberina na parede celular, que é um composto de baixa polaridade e, como tal, é hidrofóbica [9].

A cortiça apresenta uma difusão de líquidos e gases extremamente lenta porque uma espessura relativamente pequena deste material é formada por um grande número de camadas celulares (espessura de 1 mm corresponde a mais 30 camadas celulares), o que só por si é motivo suficiente para assegurar a estanquidade quase perfeita [9].

Um parâmetro que pode afetar esta propriedade, uma vez que altera a massa volúmica e dimensões lineares da cortiça, é a absorção de água pela mesma durante o tratamento industrial. Esta absorção ocorre por duas etapas. A primeira que ocorre até à saturação total das paredes celulares e que conduz a alterações nas dimensões e a segunda que é efetuada através da penetração de água para o interior da célula e que vai aumentar a sua massa [9].

2.2.3 Compressibilidade e elasticidade

Os gases possuem a capacidade de serem comprimidos, o que leva ao aumento da pressão. É isto que ocorre quando as membranas celulares, bastante flexíveis devido aos baixos teores em lenhina, sofrem a compressão exercida sobre a rolha. Este fenómeno faz com que a resistência à compressão da cortiça aumente à medida que aumenta a deformação.

Quando o efeito compressivo deixa de existir a cortiça tende a readquirir a forma inicial (devido à sua elasticidade), exercendo assim pressão sobre o gargalo da rolha, o que a torna um

bom vedante [9]. Estas duas características da cortiça, compressibilidade e elasticidade, aliadas à baixa permeabilidade são as responsáveis pelas boas propriedades deste material como vedante [9].

2.2.4 Poder isolante

Um material isolante tem como característica geral ter ar na sua composição subdividido em pequenos volumes, o qual tem um baixo coeficiente de condutividade térmica ($0,019 \text{ kcal.m/m}^2.\text{h.}^\circ\text{C}$). Com já referido acima, a cortiça possui muitas células por 1 cm^3 e, como tal, cada célula funciona como um elemento isolante em resultado da impermeabilidade das suas paredes e do ar que possui dentro delas [9].

As boas propriedades da cortiça como mau condutor térmico, acústico e vibratório levam a que esta seja usada em áreas como a construção civil e a indústria. Esta apresenta ainda outras vantagens, pois é inodora, higiénica, leve, compacta, resistente, barata e tem características que retardam o fogo podendo conservar a sua eficiência por longos períodos de tempo [9].

2.2.5 Flutuabilidade

A cortiça tem como uma das mais antigas aplicações a produção de utensílios de pesca devido à sua elevada flutuabilidade, valorizada desde há muito tempo [9].

As características responsáveis por esta propriedade são o seu volume ser composto maioritariamente por uma mistura gasosa que a torna bastante leve e de baixa densidade e ainda a impermeabilidade das suas paredes celulares devido à composição química das mesmas.

2.2.6 Resistência ao desgaste mecânico, à corrosão e ao fogo

A cortiça quando comparada com outros materiais utilizados para pavimentação apresenta uma maior resistência ao desgaste por atrito devido à sua estrutura alveolar. Alguns estudos mostram que esta possui uma perda de peso cerca de duas e dez vezes menor do que a madeira de carvalho e do mármore, respetivamente, o que a torna indicada para o uso tanto na indústria do calçado como em pavimentação [9].

O tecido suberoso é considerado um material imputrescível e que não sofre alteração sob a ação de humidade dada a sua natureza química pobre em taninos e elementos albuminóides. Esta é ainda tida como um retardante ao fogo visto que possui uma combustão lenta [9].

2.2.7 Porosidade

A porosidade, definida como a fração de volume que os canais lenticulares ocupam, é um fator determinante na qualidade da cortiça. Esta é frequentemente determinada na seção tangencial das pranchas e os valores obtidos podem variar entre 1% e 30% consoante a

quantidade e o diâmetro dos canais lenticulares, sendo que quanto menor é a percentagem de porosidade melhor é a cortiça [9].

2.3 Aplicações da cortiça

A cortiça tem aplicações na área da construção como revestimento ou em pavimentos, na moda em peças de joalheria, vestuário, calçado ou acessórios, na decoração, em artes plásticas, em peças de lazer, na aeronáutica e ainda em rolhas que é a aplicação na qual este projeto se baseia [21]. Como se pode observar na Figura 9 a) [22], em Portugal em 2013, dentro das aplicações da cortiça a que tinha mais expressão em termos de percentagem de vendas são as rolhas. De igual modo, observa-se na Figura 9 b) [23] que no mesmo ano no universo Amorim & Irmãos as rolhas também são a aplicação que domina em termos de vendas. Assim existem motivos suficientes para justificar a realização deste projeto. Desta forma, o resto do trabalho irá focar-se essencialmente nas rolhas.

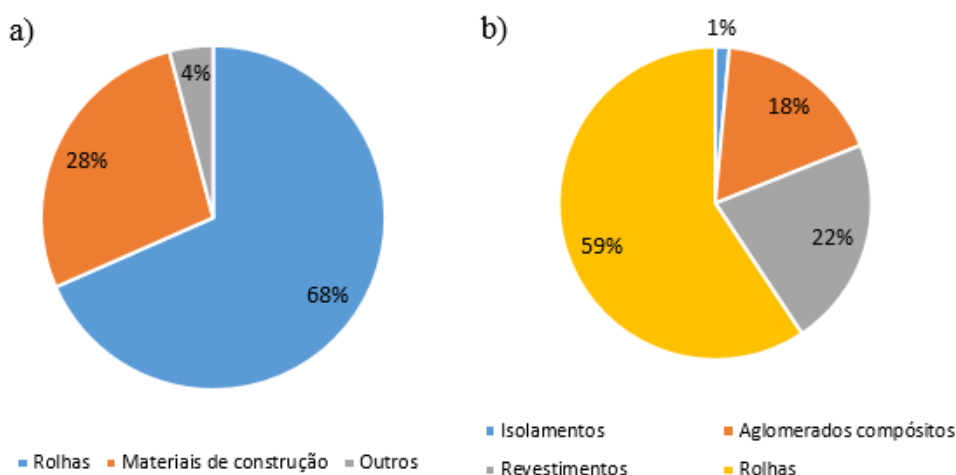


Figura 9-Percentagem de vendas por aplicação a) em Portugal e b) na Amorim & Irmãos.

As rolhas têm algumas características o que a tornam um bom vedante de garrafas de vinho. Esta deve ser compressível a ponto de adquirir um diâmetro inferior ao do gargalo da garrafa, permitindo a sua fácil introdução, e ao mesmo tempo uma elasticidade que quando retirada retorne à sua forma original. A rolha deve aderir à superfície para que não haja movimentos em relação à posição desejada, ser impermeável o suficiente que assegure a vedação do líquido, ser inócua para não alterar e/ou contaminar o líquido inserido na garrafa, imputrescível para manter a sua função nos vinhos de longo estágio e ainda mecanicamente resistente para não ser danificada ao extrair e não serem necessários equipamentos nem forças inapropriadas [21].

2.4 Tipos de rolhas produzidos na Amorim & Irmãos

Tabela 2-Resumo dos tipos de rolhas e suas principais características e utilizações [24].

Tipo de rolha	Características e utilizações
Natural: extraída de um único traço de cortiça (100% natural).	Produto topo de gama para os melhores vinhos que estagiam durante longos períodos. Assegura a vedação ideal e desempenha um papel determinante na correta evolução do vinho
Acquamark®: Rolha natural com revestimento de uma solução de base aquosa.	Superior performance técnica na vedação e conservação do vinho.
Top Series®: Rolha de cortiça natural encapsulada pertencente à gama de luxo da Amorim Luxury Unit	Existem quatro categorias que dependem do tipo de material que constitui a cápsula: Prestige: máximo luxo e exclusividade. Cápsulas com materiais nobres e metais preciosos. Elegance: design diferenciador recorrendo ao uso de materiais cerâmicos, madeira, metal ou plástico metalizado. Premium: diferenças de relevos aliadas a cores, formatos e materiais diferenciadores. Classic Value; preço competitivo conjugado com personalização de formas e cores.
Spark®: Rolha de corpo granulado com dois discos de cortiça natural na extremidade em contacto com a bebida.	Fácil engarrafamento devido a bom comportamento mecânico. Indicada para vedação de espumantes e champans.
Twin Top®: Rolha técnica de corpo aglomerado e um disco de cortiça natural em cada extremidade.	Mantém todas as propriedades benéficas da rolha de cortiça natural em termos de sustentabilidade. Indicada para vinhos frutados e de curto estágio.
Neutrocork®: Rolha técnica de corpo aglomerado.	Grande estabilidade estrutural resultante dos micro grânulos de cortiça de que é composta. Muito competitiva em termos de desempenho e preço. Indicada para vinhos de alguma complexidade e de consumo rápido (<2 anos) .
Advantec®: Rolha técnica revestida.	Solução imbatível na relação preço e desempenho sensorial e técnico. Indicada para vedar vinhos de grande rotação.
Advantec Colours®: Rolha técnica virada para o público jovem e para bebidas de consumo rápido.	Permite a combinação da cor com elementos decorativos do produto. Solução imbatível na relação preço e desempenho sensorial e técnico.
Rolha aglomerada: Constituída por um corpo aglomerado de cortiça e produtos aglomerados.	Imbatível quanto à necessidade de conciliação entre preço e bom desempenho. Ideal para vinhos de consumo rápido (<6 meses).
Custom Made Corks: Feito de cortiça 100% natural, as rolhas cónicas são as mais comuns, apesar de existirem outros modelos.	Produto desenvolvido à medida. Tem aplicações desde a indústria química e da construção à decoração e artigos para cozinha.

2.5 Processo produtivo das rolhas de cortiça e controlo de qualidade

Na Figura 10 pode-se verificar como é processado o aproveitamento da cortiça na Amorim & Irmãos. Deste aproveitamento juntando o granulado, que provém das aparas resultantes do corte das rolhas naturais, e os discos, que são cortados aproveitando a cortiça mais fina, formam-se as rolhas técnicas como é o exemplo das Twin Top®.

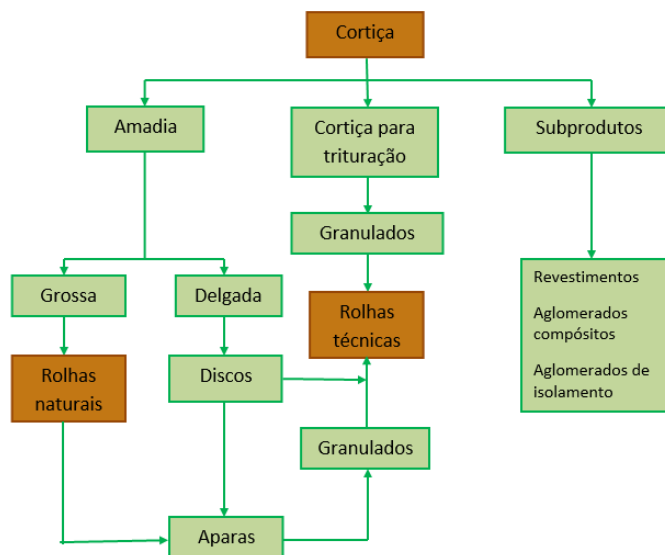


Figura 10-Fluxo de produção da empresa Amorim & Irmãos [26].

A rolha de cortiça é o melhor vedante para vinhos de elevada qualidade e que necessitam de estagiar em garrafa por longos períodos de tempo. O processo de transformação da cortiça em rolhas compreende diversas etapas que ocorrem pela ordem apresentada na Figura 11.

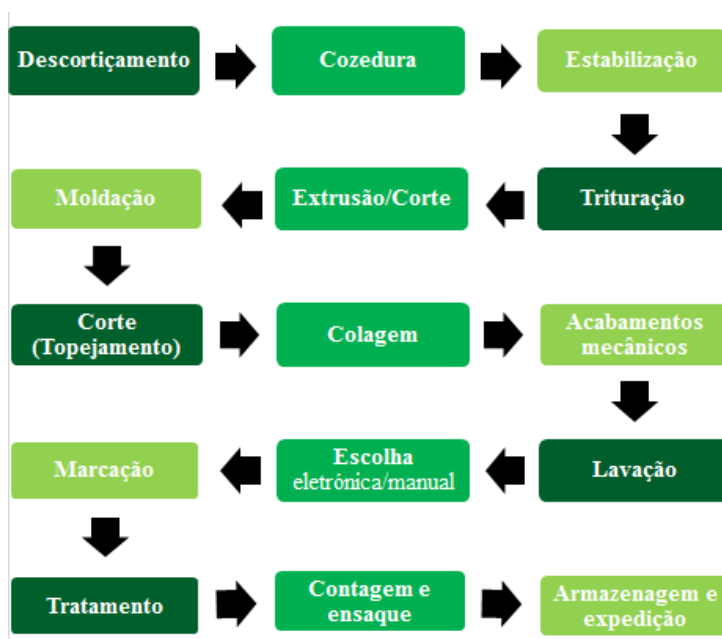


Figura 11-Esquema de produção das rolhas Twin Top®.

- **Descortiçamento:** a cortiça é retirada em pranchas, peças de forma retangular como mostra a Figura 12. Estas sofrem um período de estabilização e depois são separadas e empilhadas em três categorias consoante a sua qualidade e aplicabilidade (aglomerados, discos e rolhas). Estas são deixadas ao ar livre durante um período mínimo de seis meses por forma a serem sujeitas a diferentes condições atmosféricas [25, 26].



Figura 12-Três etapas do descortiçamento: extração, remoção e marcação da árvore [25].

- **Cozedura:** esta tem como principio a imersão das pranchas em água limpa a ferver durante cerca de, pelo menos, uma hora para diminuir a atividade biológica, extrair as substâncias hidrossolúveis e aumentar a espessura reduzindo assim a densidade. Esta etapa torna a cortiça mais macia e elástica [25, 26].

- **Estabilização:** esta inicia-se no final da cozedura e prolonga-se durante duas a três semanas e serve para aplanar as pranchas e levá-las a uma dureza e teor de humidade indicados ao corte. Só após este período é que se procede à seleção das pranchas [25, 26].

- **Trituração:** Nesta etapa os pedaços de cortiça são triturados passando a granulado como se pode observar na Figura 13 [25, 26].



Figura 13-Imagem do granulado de cortiça.

- **Extrusão/Corte:** O granulado de cortiça é misturado com cola de poliuretano formando tubos de aglomerado, também denominados por bastões, que são cortados na forma integral como mostra a Figura 14 [25, 26].



Figura 14-Extrusão formando bastões de aglomerado de cortiça.

- **Moldação:** este processo consiste na mistura e aglomeração do granulado de cortiça com um conjunto de químicos que permite a formação de corpos [25, 26].

- **Corte/ topejamento e acabamentos mecânicos:** Os bastões são cortados de acordo com o comprimento pré-definido consoante as necessidades dimensionais das rolhas a expedir. O topejamento consiste na correção do comprimento dos corpos cortados de forma a uniformizar. Os acabamentos mecânicos estão descritos abaixo. O aspeto da rolha após esta etapa está apresentado na Figura 15 [25, 26].



Figura 15-Corpo da rolha de cortiça após o corte.

- **Colagem dos discos:** é identificado o lado do disco com menor número de defeitos e posteriormente no outro é colado um dos topos da rolha obtido anteriormente. O procedimento é repetido com outro disco para o outro topo, sendo o aspeto final o apresentado na Figura 16 [25, 26].



Figura 16-Aspeto das rolhas de cortiça após a colagem dos discos.

- **Acabamentos mecânicos:** Este processo também é conhecido como retificação e serve para obter as dimensões finais especificadas e para regularizar a superfície da rolha através do uso de um agente abrasivo. Neste caso ocorre a correção do diâmetro da rolha também denominado como ponçamento [25, 26].

- **Lavação:** Posteriormente procede-se à lavação das rolhas, etapa esta que promove a desinfeção e limpeza das rolhas e que pode ser feita através do uso de peróxido de hidrogénio. Existe ainda quem utilize métodos como micro-ondas ou ozono. A última fase da lavação é a secagem que pretende estabilizar o teor de humidade, o que se traduz numa optimização da performance da rolha como vedante e, simultaneamente, numa redução da contaminação

microbiológica [25,26]. Esta etapa vai ser o objeto de estudo deste projeto e, como tal, vai ser mais aprofundada no capítulo que se segue.

- **Seleção:** esta é vulgarmente designada por escolha e pode ser feita manualmente por pessoal qualificado ou eletronicamente por aparelhos de leitura ótica. Esta consiste na separação das rolhas finalizadas em várias classes definindo a sua qualidade e ainda se procede à separação das rolhas com defeitos [25, 26].

- **Tratamento de superfície:** ocorre o revestimento da superfície da rolha com produtos à base de silicone e parafina. A parafina tem como função garantir a estanquidade da garrafa e o silicone serve como lubrificante, facilitando o deslize da rolha no gargalo quer na inserção como na extração [25, 26].

- **Marcação:** impressão de um logótipo e/ou texto bem como o código do fornecedor (opcional) e a contramarca. Como modo de impressão existem quatro tipos: a tinta, a fogo, por indução elétrica ou a laser [25, 26].

- **Contagem e ensaque:** dá-se a contagem e embalamento em sacos de polietileno com SO₂ selados sob vácuo. O SO₂ conjugado com a ausência de ar irá minimizar o desenvolvimento microbiológico. Estas podem ser também embaladas em sacos de rafia e caixas de cartão. As embalagens primárias são agrupadas em paletes filmadas e enviadas para o armazém de expedição [25, 26].

- **Armazenagem e expedição:** Armazenagem das paletes de rolhas no armazém do produto final até se proceder à expedição, a qual é precedida da inspeção das condições de transporte [25, 26].

2.6 Práticas da Amorim & Irmãos para aumentar a qualidade das rolhas técnicas

- A cortiça sai do montado em camiões diretamente para a fábrica em bruto após o descortiçamento;

- As pranchas são empilhadas sobre estruturas de aço inoxidável em grandes áreas cimentadas, construídas num plano ligeiramente inclinado. Este procedimento evita que a cortiça permaneça em contacto com o solo e apresenta resultados muito significativos na redução da contaminação microbiana. As pilhas são feitas de forma a maximizar o escoamento da água e a circulação do ar [26].

- A cortiça extraída da base da árvore será triturada para dar origem a produtos fabricados a partir de granulados de cortiça [26].

- Uma amostra estatisticamente significativa de cada lote é sujeita a análise por cromatografia gasosa com vista a detetar compostos indesejados, nomeadamente o TCA.

Sempre que algum revela a mínima percentagem de TCA é imediatamente devolvido à precedência, para que lhe sejam aplicadas novas medidas corretivas [26].

- Todas as rolhas de lotes de qualidade superior são submetidas a um processo de destilação a vapor, o que representa uma garantia de qualidade acrescida com enormes vantagens para os produtos de vinho [26].

- A Amorim tem implementado um sistema de cozedura especial denominado CONVEX® que para além de remover os sólidos orgânicos alojados nos poros e corrigir o teor de humidade também capta e remove os compostos orgânicos voláteis da água da cozedura. Este processo de cozedura tem ainda a vantagem de serem necessários apenas dois dias de estabilização em vez das três semanas requeridas nos outros processos [26].

- As rolhas técnicas são formadas por grânulos produzidos a partir de subprodutos de cortiça de elevada qualidade, nomeadamente, de pranchas de menor espessura ou da brocagem das rolhas naturais [26].

- As rolhas técnicas podem ou não conter discos de cortiça natural que provêm de pranchas seleccionadas e sofrem um processo de cozedura idêntico ao utilizado nas pranchas para rolhas naturais [26].

- Como os discos são a parte que está em contacto com o vinho, a Amorim implementou um processo de lavação INOS II® que bombeia água purificada sem cloro a 70°C. Este processo assegura higiene em profundidade pois provoca a contração e dilatação das células da cortiça e obriga os contaminantes a sair [26].

- Os grânulos que formam o corpo da rolha técnica devem ter um diâmetro entre 3 e 7mm para proporcionarem maior força e elasticidade à rolha. Estes são pulverizados e filtrados antes da aglomeração e passam por um processo de destilação de vapor ROSA Evolutivo® [26].

- Os discos passam por um equipamento de seleção com recurso a câmaras para determinar o melhor lado que estará em contacto com o vinho enquanto o outro é colado à rolha [26].

2.7 Lavagem das rolhas de cortiça

O código Internacional das Práticas Rolheiras define a lavagem como o conjunto de operações destinadas a assegurar a limpeza, o despoeiramento e a desinfeção das rolhas[27].

A lavagem das rolhas de cortiça consiste em enxaguamentos sucessivos em conjunto com alguns reagentes químicos que para além da desinfeção permitem o branqueamento da cortiça superficial eliminando os grupos cromóforos que conferem cor à cortiça.

2.7.1 Branqueamento

Para este processo já foram usados vários agentes branqueadores ao longo dos tempos que se foram alterando por forma a cumprir os três princípios básicos da indústria: maximizar a eficiência e diminuir os gastos e os impactes ambientais que estes provocam.

Em tempos a lavação era feita recorrendo a soluções alcalinas de hipoclorito. Contudo, processos deste tipo têm a desvantagem de envelhecer os artigos e de produzir compostos orgânicos contendo cloro, também denominados compostos organoclorados. Estes compostos mesmo após a lavação deixam alguns resíduos tóxicos que causam cheiros desagradáveis e transmitem sabor aos alimentos colocados em contacto com artigos branqueados desta maneira [28]. Os clorofenóis, que são os principais precursores do TCA, podem formar-se na presença de um ambiente com cloro. Assim, é expressamente proibido pelo Código Internacional de Práticas Rolheiras o uso de cloro ou de meios contendo este composto halogenado em qualquer fase da fabricação da rolha. Por este motivo, desde há 15 anos que a indústria corticeira eliminou a lavação com derivados de cloro.

Outro agente de branqueamento com os mesmos problemas deste é o hipoclorito de cálcio, também conhecido como cloreto de cal, e que também foi usado nos primórdios do processo de lavação.

Por forma a eliminar estas desvantagens, e associada à evolução dos conhecimentos adquiridos na indústria, surgiu a lavação com soluções de peróxido de hidrogénio. O peróxido permite obter cortiça branqueada sem que haja remoção significativa da lenhina. Este tipo de lavação divide-se em quatro etapas:

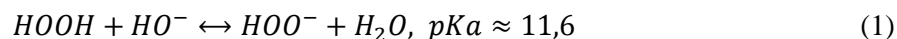
- 1ª Fase: três estágios de tratamento com solução de peróxido de hidrogénio, um estabilizador (por exemplo o silicato de sódio) e uma substância alcalina que normalmente é uma solução de hidróxido de sódio;
- 2ª Fase: Passagem de água para proceder à lavagem e remoção dos excessos de produtos químicos;
- 3ª Fase: aplicação de uma solução aquosa de uma substância ácida;
- 4ª Fase: secagem das rolhas.

O interior de um tambor tipicamente usado na lavação de rolhas de cortiça está apresentado na Figura 17.

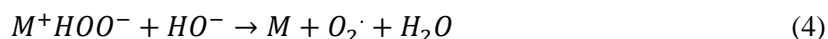
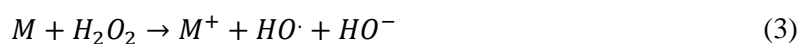


Figura 17-Tambor de lavação das rolhas de cortiças no final da lavação [29].

Devido à ausência de informação na literatura relativamente a este processo, assume-se que as reações que ocorrem são as mesmas do processo de branqueamento da pasta de papel quando usados os mesmos reagentes. A reação característica deste processo é a apresentada na Equação 1 [30], em que o peróxido quando em contacto com uma substância alcalina, neste caso hidróxido de sódio (NaOH), forma o anião hidroperóxido (HOO^-), um forte nucleófilo, que irá reagir com os grupos cromóforos da lenhina e celulose, que absorvem a luz (grupos carbonilo, grupos conjugados e quinonas)[30] e, como tal, conferem cor à cortiça, oxidando-os e descolorando-os, aumentando assim a brancura da rolha final.



Como indicado acima, o pH da reação deve estar entre 11,5 e 12 por forma a otimizar a utilização do peróxido pois acima destes valores este sofre decomposição. Outro fator que pode promover a decomposição exotérmica do peróxido de hidrogénio é a presença de metais como ferro, cobre, manganês, crómio, níquel, estrôncio e cobalto em quantidades de partes por milhão (ppm) [30]. Os metais pesados como o chumbo, a prata e a platina também podem servir de catalisador à decomposição do peróxido de hidrogénio [31]. As reações que ocorrem entre os metais e o peróxido encontram-se esquematizadas nas Equações 2 a 5.



As reações de decomposição são perpetuadas pelas várias espécies de radicais e/ou aniões ativos que estão presentes durante o branqueamento e que, ao reagirem uns com os outros e com os componentes da cortiça, produzem oxigénio e água [30].

Os radicais hidroxilo e hidroperóxido, bem como o anião hidroperóxido formados podem reagir com a lenhina promovendo a deslenhificação e, conseqüentemente, o branqueamento da cortiça. Contudo, as reações do radical hidroxilo com a celulose causam a despolimerização [30].

O aumento da concentração de iões metálicos ou da temperatura leva à formação de uma maior quantidade destas espécies altamente reativas, o que afeta diretamente a seletividade. Isto pode levar a que os radicais hidroxilo reajam mais rapidamente com as fibras celulósicas do que nas reações de deslenhificação e branqueamento. Os fragmentos gerados pela degradação da celulose são solúveis e, assim sendo, irão sair juntamente com o efluente do processo [30].

Por outro lado existem compostos que abrandam a decomposição do peróxido como é o caso do sulfato de magnésio (MgSO_4), o silicato de sódio (Na_2SiO_3) e o ácido dietileno triamina penta-acético (DTPA) [31].

As desvantagens deste processo consistem na necessidade da utilização de vários estágios com recurso a substâncias ácidas e básicas como referido acima. Para além disso a brancura obtida é relativamente baixa quando comparada com o papel [28].

As condições desejadas para este processo são temperaturas entre os 70 e o 120°C, dado que a temperatura inferior a 70°C a reação do peróxido de hidrogénio é muito lenta e acima dos 120°C a decomposição espontânea desta substância induzida termicamente forma radicais hidroxilo e hidroperóxido, o que afeta a disponibilidade deste composto para a reação. Mais concretamente, a temperatura ideal de operação situa-se por volta dos 80-90°C [30]. Esta etapa por norma decorre à pressão atmosférica.

Como na maioria das reações quanto maior for o tempo reacional melhores são os resultados obtidos. Esta não é exceção e, por isso, quanto mais longo for o período de reação mais eficazmente o peróxido reage com a cortiça. Por outro lado, o aumento do tempo da reação acarreta uma diminuição da produtividade desta etapa.

2.8 Objetivos do projeto

Este trabalho tem três objetivos principais. O primeiro consiste na determinação de um método de medição de brancura das rolhas de cortiça e determinar os parâmetros mais importantes (gama de brancuras aceitável) de modo a que este possa ser usado no controlo de qualidade das rolhas de cortiça lavadas. De seguida pretende-se fazer uma avaliação da lavação existente, analisando para isso todos os fatores que se suspeitem estar a afetar negativamente o processo e o aspeto final da rolha. Por fim, e com base nesta análise, pretende-se otimizar o processo de lavação colmatando as lacunas anteriormente encontradas.

3 Materiais, métodos e procedimentos experimentais

3.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

O espectro eletromagnético divide-se em cinco regiões: Microondas, Rádio, Raio-X, Ultravioleta e a Luz Visível que é a mais reconhecida. A região do visível corresponde à gama de comprimentos de onda detetada pelo olho humano que usualmente está entre os 400 nm (azul/violeta-luz de maior energia) e os 750 nm (vermelho-luz de menor energia) como mostra a Figura 18. A região do ultravioleta corresponde aos comprimentos de onda entre os 100 nm e os 400 nm.

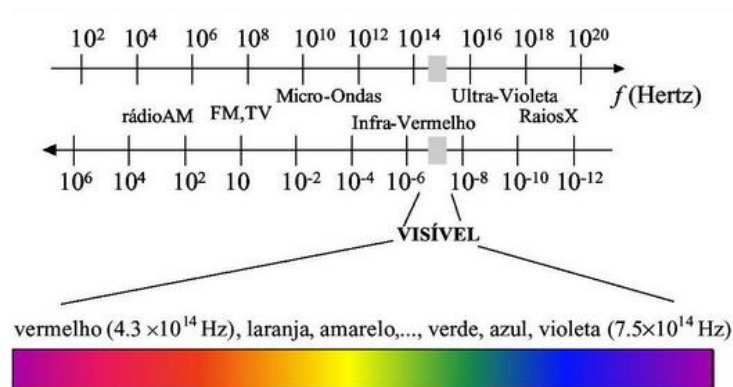


Figura 18-Espectro eletromagnético [32].

A absorção de radiação eletromagnética nestas regiões por parte de moléculas, átomos ou iões está por norma associada a transições eletrónicas dum estado eletrónico de baixa energia para outro de energia mais elevada [33].

A lei de Beer é vulgarmente usada para a determinação de concentrações, coeficientes de absorção molar e mesmo percursos óticos e é dada pela Equação 6.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (6)$$

Em que A é a absorvância, ϵ é a absortividade molar da substância, l a distância que a luz atravessa pelo corpo, que normalmente corresponde à largura da célula, e c a concentração da substância absorvente.

Para isto foi usado um Espectrofotómetro de UV-Vis Evolution 220 da Thermo Scientific apresentado na Figura 19. Este foi utilizado em modo de refletância nos comprimentos de onda de 200 a 700 nm. A análise foi efetuada à temperatura ambiente e começou-se por fazer uma linha de base recorrendo ao branco certificado que acompanha o aparelho. A análise decorreu a uma velocidade de 50 nm/min.



Figura 19-Espectrofotômetro de UV-Vis Evolution 220 usado nas medições.

É de notar que também se fizeram análises de absorvância cujos resultados são apresentados nas unidades de Kubelka-Munk. A expressão usada para esta conversão é apresentada na Equação 7.

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (7)$$

Onde R corresponde à refletância absoluta da camada de amostra, k é o coeficiente de absorção molar e s é o coeficiente de espalhamento.

Os valores de Kubelka-Munk avaliam quantitativamente a proporção de cromóforos existente (diretamente proporcional).

Para um comprimento de onda específico ($\lambda=457$ nm) este método pode ser substituído pela colorimetria que nos fornece a percentagem de brancura ISO, tal como acontece na Indústria da Pasta e Papel. Para esta forma de análise foi utilizado o Espetrofotômetro CM-2300d da Konica Minolta apresentado na Figura 20. Este foi calibrado com um branco que acompanha o aparelho e para cada medição foram efetuados dois scans. As medições ocorreram à temperatura ambiente e para cada rolha foi analisado um disco, tendo sido escolhido o de melhor aspeto.



Figura 20-Espectrofotômetro CM-2300d usado nas medições das percentagens de brancura ISO.

3.2 FTIR-ATR (Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada)

A Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) é a mais versátil das técnicas de amostragem infravermelha. As maiores vantagens desta técnica são a necessidade de pouca ou nenhuma preparação da amostra, podem-se usar amostras de quase todas as morfologias (sólidas e líquidas), a integridade estrutural da amostra pode ser mantida. Este método pode ser usado em sólidos rugosos desde que seja garantida área de contacto suficiente entre a amostra e o Elemento de Reflexão Interna [34].

O espectrofotômetro de FTIR-ATR utilizado foi um Tensor 27, como mostra a Figura 21, cuja calibração é feita com ar. Este foi usado em modo de absorvância entre os 350 e os 4000 cm^{-1} e foram efetuados 256 varrimentos para cada amostra analisada.



Figura 21-Espectrofotômetro de FTIR-ATR Tensor 27.

3.3 RMN (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear)

Como todas as outras formas de espectroscopia, o espectro de RMN corresponde a um gráfico em que no eixo vertical está representada a intensidade de absorção (ou emissão) e no eixo horizontal a frequência.

Contudo, ao contrário de outras que citam as frequências ou comprimentos de onda das absorvâncias observadas, no RMN são dadas as posições em ppm, cujos valores são obtidos da Equação 8 [35].

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\text{frequência de absorção (Hz)}}{\text{frequência do aparelho (MHz)}} \quad (8)$$

O tipo de RMN utilizado foi o de ^{13}C em estado sólido. Este é um isótopo não radioativo com uma abundância de 1,1% e que possui um spin $I=1/2$, ou seja, possui dois níveis energéticos distintos ($-1/2$ e $+1/2$). Não pode ser utilizado o ^{12}C porque este possui um spin nulo ($I=0$) o que o torna invisível para o RMN. [35]

A análise da matéria seca do efluente de lavação foi efetuada à temperatura ambiente num Espectrofotômetro de RMN BRUKER AVANCE 400 sujeito a um campo magnético estático de

9.4 T, como mostra a Figura 22. A amostra foi inserida num rotor de zircónio selado com uma tampa Kel-FTM e colocadas em rotação a 12 kHz. Como parâmetros de aquisição definiu-se um pulso de prótons de 4 ms, um tempo de contacto de 2 s, um atraso de 4 s e entre 5000 e 8000 scans.



Figura 22-Espectrofotómetro de Ressonância Magnética Nuclear utilizado.

A calibração deste equipamento é feita com uma amostra de referência composta por glícidos com valores conhecidos. O processo de calibração realiza-se quando se procede à troca da sonda ou quando se nota alguma alteração na referência.

3.4 Plano de trabalho

De forma resumida, este projeto divide-se em quatro partes experimentais definidas conjuntamente com a empresa.

1. Desenvolvimento de um método de análise de brancura;
2. Determinação da brancura aceitável;
3. Avaliação do processo de lavação;
4. Ensaios de otimização.

Na primeira fase do trabalho estudou-se um possível método de determinação da brancura das rolhas de cortiça dado não existir nada desenvolvido nesta área. Para tal foram analisados diferentes tipos de rolhas pelo método de Espectroscopia de UV-Vis e por colorimetria.

Após estabelecido o método de análise e as especificações mais indicadas passou-se à avaliação da banda de brancura considerada dentro de especificação sendo para tal necessário a avaliação de lotes de rolhas brancas produzidas na unidade industrial Equipar.

Como o principal objetivo deste trabalho passa pelo melhoramento do processo de lavação de rolhas TT brancas, analisou-se todo o processo existente. Esta avaliação compreendeu o estudo da composição efluente produzido usando as técnicas de FTIR-ATR e RMN, a determinação do perfil de consumo de reagentes, a análise ICP-AES da água usada durante o

processo de lavação e a confirmação da concentração e do pH dos vários reagentes intervenientes nesta operação.

Por fim, na última parte deste projeto realizaram-se ensaios de otimização na escala laboratorial, com auxílio de um evaporador rotativo, e a nível piloto. Em ambas as escalas foram testadas lavagens com alterações na ordem, na quantidade, no tempo ou no local de entrada dos reagentes.

3.5 Procedimentos Experimentais

3.5.1 Determinação da brancura aceitável

Nesta etapa foi analisado um disco de cada uma das 1000 rolhas brancas de classe B fornecidas pela Equipar. Estas rolhas foram analisadas por colorimetria a 457 nm com auxílio do espectrofetómetro da Konica Minolta anteriormente referido.

Foi utilizado o disco de melhor aspeto visual de cada rolha para efetuar a medição.

3.5.2 Avaliação do processo de lavação

3.5.2.1 Determinação da concentração e pH dos reagentes

De modo a caracterizar a concentração dos reagentes, peróxido de hidrogénio, hidróxido de sódio, também conhecido industrialmente como soda, e bissulfato de sódio mediu-se o pH de ambos com recurso a um medidor de pH. A concentração dos mesmos foi determinada por densidade seguindo o procedimento:

1. Mediu-se com uma pipeta volumétrica 10 mL do reagente;
2. Pesou-se um copo de 50 mL;
3. Transferiu-se o reagente para o copo e pesou-se numa balança com erro de $\pm 0,0001$ g;
4. Usando a densidade da água pura e do reagente nela diluído também puro à temperatura do laboratório (20°C) determinou-se a concentração do reagente pela Equação 9.

$$\rho_{\text{reagente diluido}} = C \cdot \rho_{\text{reagente}} + (1 - C) \cdot \rho_{\text{água}} \quad (9)$$

Em que C é a concentração do reagente em percentagem e as densidades encontram-se todas em unidades de g/cm^3 .

3.5.2.2 Determinação da composição do efluente de lavação

Para melhor caracterizar o processo em análise torna-se importante saber que tipo de compostos são removidos da rolha durante as diferentes fases da lavação e, como tal, recolheu-se o efluente que sai durante a terceira, e última, oxidação do processo de lavação das rolhas de

cortiça. O efluente foi recolhido apenas nesta etapa porque nas duas primeiras oxidações não ocorre a saída de qualquer efluente. Assim, e devido à falta de outra forma de avaliação, considera-se que este efluente é representativo de todo o processo e que os sais formados a partir dos reagentes encontram-se depositados na superfície das rolhas e são arrastados pela água de enxaguamento nesta fase.

Assim, o primeiro componente a ser quantificado foi o peróxido residual. Para efetuar esta análise recolheu-se uma porção do efluente que sai durante a terceira oxidação e outra durante o processo de enxaguamento da lavação. Deste líquido recolhido mediram-se rigorosamente 10 mL com uma pipeta volumétrica os quais foram diluídos para um balão de 100 mL (diluição de 1:10). De seguida, para determinar a quantidade de peróxido presente nesta mistura diluída são titulados 10 mL da mesma, na presença de fenolftaleína, com permanganato de potássio (KMnO_4). A percentagem de peróxido residual é calculada segundo a Equação 10, onde FD é o fator de diluição da amostra de efluente que neste caso foi de 1:10 e 0,85 à massa de peróxido de hidrogénio correspondente a 1 dm³ de permanganato de potássio.

$$H_2O_2(\%) = \frac{V_{KMnO_4} \cdot 0,85 \cdot FD}{V_{solução\ diluída}} \quad (10)$$

Por forma a realizar a determinação da composição da matéria seca do efluente de lavação, efetuou-se o FTIR-ATR de um grânulo de cortiça retirado de uma rolha sem qualquer tipo de lavação. Este foi o primeiro passo dado que se suspeitava da presença deste composto no efluente uma vez que as rolhas possuem pó de cortiça proveniente da retificação das mesmas. Este método também foi utilizado para a matéria seca obtida por liofilização do efluente recolhido e para as duas colas usadas durante o fabrico da rolha.

Para a análise das colas foi necessário colocar uma pequena porção de cada uma num vidro de relógio durante dois dias para que pudesse reticular e passar de um líquido viscoso a um sólido. Após isto foi cortado um pequeno pedaço de cada uma para ser analisado no espetrofetómetro de FTIR-ATR.

Com o objetivo de confirmar os resultados do FTIR-ATR, realizou-se a análise do pó de cortiça e da matéria seca do efluente de lavação por RMN. Também se tentou fazer a mesma análise para ambas as colas contudo devido às suas propriedades físicas não foi possível reduzi-las a pó o que impedia a rotação e consequentemente a análise.

Com o objetivo de perceber o quão significativa é a degradação das colas usadas na produção das rolhas de cortiça recorreu-se a um método de determinação da quantidade de cola no efluente de lavação. Para este efeito dissolveu-se 1g da matéria seca do efluente de lavação em 50 mL de tetrahidrofurano, no qual a cola degradada é solúvel. A cola quando sujeita a condições fortes de alcalinidade, temperatura e ao próprio peróxido sofre quebras nas ligações deixando de estar reticulada e passando a fragmentos ramificados ou lineares que são solúveis

neste solvente. Após filtração e secagem da matéria não dissolvida calculou-se a diferença de massa que corresponde à cola que foi degradada durante o processo de lavação.

3.5.2.3 Análise ICP-AES da água usada na lavação

A análise ICP-AES (do inglês Inductively Coupled Plasma -atomic emission spectrometry) é uma técnica indicada para a análise de elementos em diferentes matrizes sólidas, líquidas, orgânicas e inorgânicas, águas, ligas metálicas, etc numa gama de concentração de ppb-ppm, presente em qualquer matriz que seja solúvel em meio aquoso. O ICP permite a análise de praticamente todos os elementos químicos na gama dos 180-800 nm, com limites de deteção até aos ppb para a maioria dos elementos e a análise simultânea até 73 elementos numa única amostra [36].

Como apresentado no ponto 2.7.1, metais como o cobre, o ferro, o manganês, o cobalto, o estrôncio entre outros podem provocar a decomposição do peróxido de hidrogénio formando hidrogénio e água. Assim decidiu-se fazer duas análises ICP à água utilizada durante a reação para perceber qual a sua concentração destes compostos.

Para tal recolheu-se uma amostra de cerca de 100 mL de água numa primeira visita à UI Equipar à qual se deu a designação de AF0. Posteriormente recolheram-se outras duas amostras provenientes dos dois furos existentes nesta Unidade Industrial às quais se atribuiu o nome de AF1 e AF2. Todas as amostras foram encaminhadas para o Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro para a sua caracterização.

3.5.3 Ensaios de otimização

A lavação de rolhas de cortiça tem como principal objetivo a desinfecção e limpeza das mesmas, associado a isto ocorre o branqueamento das rolhas devido à presença de peróxido de hidrogénio e hidróxido de sódio. Assim, o processo de lavação Branca existente na Unidade Industrial Equipar, para rolhas do tipo Twin Top[®], ocorre segundo os seguintes passos:

1. Três oxidações consecutivas

O primeiro reagente a ser adicionado é o hidróxido de sódio seguido do peróxido de hidrogénio, em quantidades apropriadas de forma a branquear a rolha, e água suficiente para lavar a tubagem. Para os ensaios de otimização as quantidades de reagentes foram calculadas de maneira a ter o mesmo volume de reagentes disponível por rolha que no processo industrial.

2. Enxaguamento

Dá-se a entrada de uma quantidade de água suficiente à remoção dos excedentes de reação e de algum pó de cortiça presente, proveniente da retificação da rolha.

3. Neutralização

É adicionado bissulfato de sódio que é um acidificante e irá neutralizar o hidróxido de sódio que ainda possa existir na superfície da rolha.

4. Enxaguamento

A rolha é lavada abundantemente com água para remover os compostos químicos depositados sobre a sua superfície.

5. Secagem

A rolha é sujeita a um ciclo de secagem com tempo e temperaturas que permitem a sua secagem ajudando a remover a água e resíduos de reagentes proveniente dos estágios anteriores.

3.5.3.1 Ensaios laboratoriais

À escala laboratorial o equipamento usado para simular o procedimento de lavação industrial foi um evaporador rotativo mergulhado num banho de água de temperatura ajustável e no qual também a rotação pode ser controlada, como mostra a Figura 23. A temperatura do banho fixou-se nos 50 °C e para cada ensaio são usadas 15 rolhas.



Figura 23-Montagem do equipamento de simulação da lavação à escala laboratorial.

O procedimento dos ensaios baseia-se na informação apresentada na Tabela 3 sendo que as operações e os reagentes estão por ordem de execução e adição, respetivamente. É apresentado ainda o tempo de cada etapa do processo.

Tabela 3-Quantidades de reagentes adicionados em cada operação da lavação e duração de cada uma.

Operação/Processo	Reagente	Volume (mL)	Tempo (min)
1ª Oxidação	$NaOH$	1,25	15
	H_2O_2	1,75	
	H_2O	0,25	
2ª Oxidação	$NaOH$	1,25	15
	H_2O_2	1,75	
	H_2O	0,25	
3ª Oxidação	$NaOH$	1,25	15
	H_2O_2	1,25	
	H_2O	0,75	
Enxaguamento	H_2O	20	1
Acidificante	Bissulfato de sódio	2,5	2
Enxaguamento	H_2O	20	5

É de salientar que o hidróxido de sódio utilizado estava a uma concentração de 9%, o peróxido de hidrogénio a 35% e o bissulfato de sódio a 2%.

Ao realizar os ensaios a nível laboratorial avaliou-se a evolução do pH, os excedentes de reagentes e as brancuras obtidas ao longo do processo de lavação. Os excedentes de reagentes foram determinados por titulação do efluente de lavação com permanganato de potássio (KMnO_4) para o caso do peróxido de hidrogénio e com ácido clorídrico para o hidróxido de sódio.

Para realizar a titulação recolheu-se toda a água do enxaguamento no final de cada oxidação. Deste líquido recolhido mediram-se rigorosamente 10 mL com uma pipeta volumétrica, os quais foram diluídos para um balão de 100 mL (diluição de 1:10). De seguida, para determinar a quantidade de peróxido presente na mistura diluída, a 10 mL desta são adicionados 10 mL de uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 10%, cuja preparação está descrita no Anexo A. Esta mistura na presença de fenolftaleína foi titulada com permanganato de potássio (KMnO_4). O cálculo do peróxido de hidrogénio residual é feito segundo a Equação 10. Para determinar a concentração de hidróxido de sódio também se mediram rigorosamente 10 mL dessa água aos quais foram titulados com ácido clorídrico 0,1M na presença de fenolftaleína. O cálculo da quantidade residual de hidróxido de sódio é dado pela Equação 11, onde FD é o fator de diluição da amostra de efluente de lavação que neste caso foi de 1:10

$$\text{NaOH}(\%) = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot 1,825 \cdot \text{FD}}{V_{\text{solução diluída}}} \quad (11)$$

3.5.3.2 Ensaios piloto

Para a simulação a nível piloto foi usado um tambor de lavação de pequenas dimensões que pretende simular todo o processo de lavação que ocorre industrialmente, como mostra a Figura 24. Este equipamento consiste num pequeno tambor rotativo com capacidade para aproximadamente 500 rolhas TT. Nesta estão também incluídas resistências que estão colocadas por cima da máquina e permitem o aquecimento da mesma. Além disso possui exaustão, como mostra no lado esquerdo da Figura 24, a qual está acoplada a duas sondas, uma à saída das resistências e outra na saída do ar sugado pela exaustão. A Figura 25 dá a visão mais pormenorizada do copo de entrada dos reagentes.

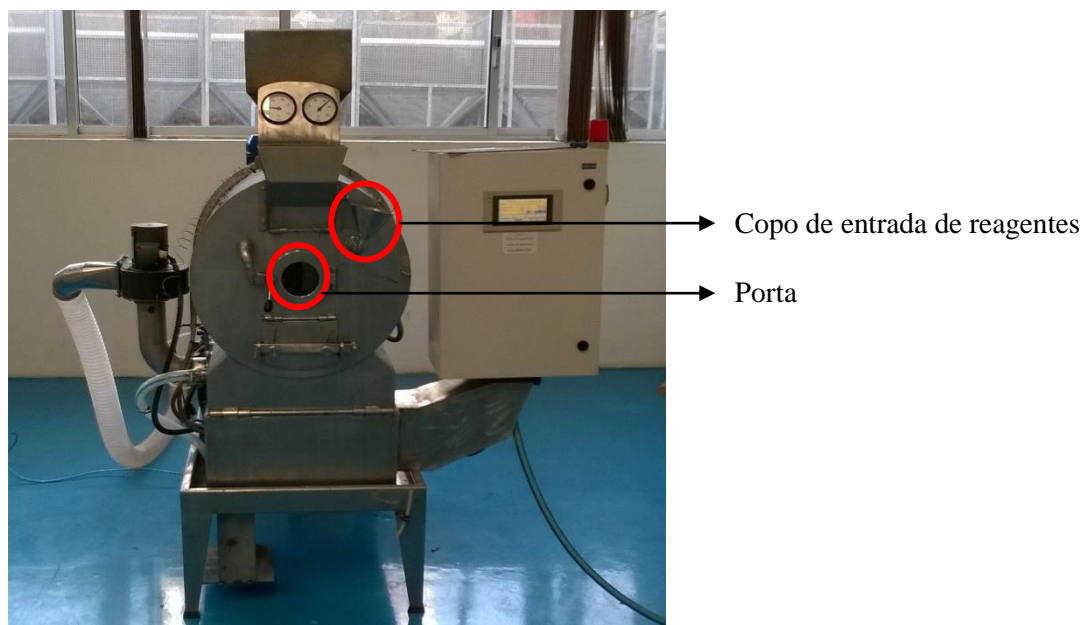


Figura 24 -Equipamento piloto usado nos ensaios.



Figura 25-Copo de entrada de reagentes da máquina piloto de simulação da lavação.

Este equipamento tem um painel de controlo que permite a definição de até dez programas que se podem utilizar repetidamente. O programa usado para a simulação da lavação convencional, e para testar todas as outras alternativas que compreendem três oxidações, foi o apresentado na Tabela 4. Para ensaios com duas oxidações eliminam-se os passos 4 e 5 e para os que ocorrem em apenas uma oxidação os passos 2 a 5 são eliminados. A quantidade de cada reagente utilizada consoante o número de rolhas é também mostrada na Tabela 5.

Tabela 4-Programa da máquina piloto para a lavação Convencional e para alternativas com três oxidações.

	Etapa	Tempo (min)
1.	Lavação com Tp	13,5
2.	Esgoto	0,5
3.	Lavação com Tp	13,5
4.	Esgoto	0,5
5.	Lavação com Tp	15,8
6.	Esgoto	4,0
7.	Tratar sem Tp	3,0
8.	Esgoto	5,0
9.	Secagem	60,0

Tabela 5-Quantidade de cada reagente utilizada em função do número de rolhas.

Nº de rolhas	500	400	300	250	200
Hidróxido de sódio (mL)	42	33	25	21	17
Peróxido de hidrogénio (mL)	58	47	35	29	23
Bissulfato de sódio (mL)	83	67	50	42	33
Água (1º enxaguamento) (mL)	2000	1600	1200	1000	800
Água (2º enxaguamento) (mL)	666	533	400	333	267

É de salientar que a quantidade de peróxido de hidrogénio apresentada apenas é válida para a primeira e segunda oxidações, na terceira esta quantidade passa a ser igual à apresentada para o hidróxido de sódio.

4 Resultados e discussão

Este ponto é composto por quatro partes equivalentes aos procedimentos apresentados no capítulo anterior. Em primeiro lugar apresentam-se os resultados e as ilações que foram possíveis retirar aquando do desenvolvimento de um método de medição da brancura das rolhas de cortiça. De seguida, são apresentados os resultados da determinação da brancura aceitável bem como os da avaliação do processo de lavação convencional e por fim, são expostos os resultados dos diversos ensaios de otimização propostos.

4.1 Desenvolvimento de um método de análise da brancura das rolhas de cortiça

Um dos principais objetivos deste trabalho prende-se com a determinação de um método de medição da brancura das rolhas de cortiça e da respetiva divisão da escala consoante padrões de qualidade da rolha. Para tal começou-se por analisar rolhas sem lavar, rolhas de lavação Natural, rolhas com lavação Cerveja e ainda rolhas com lavação Branca pelo método de espectroscopia de Ultravioleta/Visível e o resultado obtido encontra-se a Figura 26.

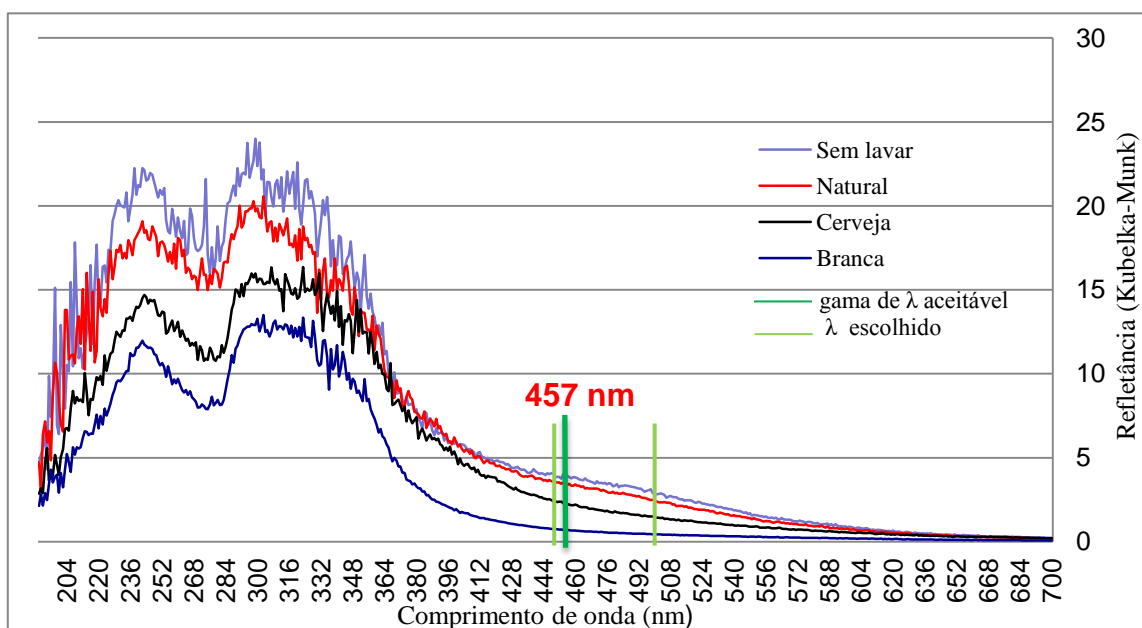


Figura 26-Espectro UV/Vis de rolhas sem lavar, naturais, com lavação Cerveja e com lavação Branca.

Devido à maior complexidade dos métodos de lavação, as rolhas que exibem uma maior brancura são as que têm menor refletância, começando pela rolha de lavação Branca seguida da rolha com lavação Cerveja, Natural e sem lavar.

O objetivo é conceber um método que distinga não só os vários tipos de rolhas mas também rolhas dentro do mesmo tipo de lavação. Como se pode observar na Figura 26, entre os 400 e os 500 nm, mais exatamente entre os 450 e os 500 nm, é possível distinguir as curvas de refletância difusa dos vários tipos de rolhas. Por analogia à indústria de pasta e papel, e com

vista ao uso da mesma tecnologia, escolheu-se para comprimento de onda ($\lambda=457\text{nm}$) para a posterior avaliação da brancura das rolhas de lavação Branca, também designadas como rolhas brancas. Na indústria da pasta e papel este método de medição está devidamente padronizado e é descrito na Norma ISO 3688 [37].

Seguidamente, a este mesmo comprimento de onda, foi aplicada a mesma metodologia a rolhas com lavação Branca que foram separadas visualmente em três níveis de brancura distintos (muito brancas, brancas e aceitavelmente brancas). Com este teste pretendia-se verificar se o comprimento de onda indicado anteriormente ainda se manteria adequado para diferenças de brancura inferiores. Na Tabela 6 são apresentadas as médias dos valores de absorvância, refletância e brancura ISO para as três gamas de rolhas, sendo cada gama composta por 5 rolhas.

Tabela 6-Médias dos valores de absorvância, refletância e brancura ISO para rolhas muito brancas, brancas e aceitavelmente brancas.

	Rolha muito branca	Rolha branca	Rolha aceitavelmente branca
Refletância	35,6	34,9	28,4
Absorvância	0,58	0,61	0,99
Brancura ISO	37,7	34,8	30,8

Como indicado pelos resultados apresentados na Tabela 6, em média, todos os parâmetros vão de encontro ao que aparenta visualmente.

4.2 Determinação da brancura aceitável

- **Medição da brancura ISO de 1000 rolhas de lavação Branca**

Assim, como o método anterior apresentou resultados satisfatórios na medição da brancura das rolhas, optou-se por repetir todo o procedimento para uma amostra mais representativa da realidade de análises que teriam de ser feitas no dia-a-dia da empresa. Desta forma foram analisadas por colorimetria 1000 rolhas de lavação Branca classe B retiradas de diversas máquinas para que aumentasse a variabilidade da cor obtida. Para efetuar esta medição foi escolhido o disco com o melhor aspeto de cada rolha.

Após observar os resultados obtidos, cujo resumo se encontra apresentado na Tabela 7, definiu-se que as rolhas com uma percentagem de brancura ISO inferior a 30,0% seriam rejeitadas por falta de brancura, as rolhas com percentagem de brancura ISO entre 30,0-35,0% estariam dentro da gama de aceitação do que são rolhas brancas de qualidade aceitável e as restantes seriam rolhas com brancura acima de especificação.

Tabela 7-Resumo dos resultados das medições de brancura com o colorímetro.

Classe de rolhas	Quantidade de rolhas
Rolhas abaixo da especificação (<30% ISO)	215
Rolhas de gama média ($30\% \leq \%ISO \leq 35\%$)	576
Rolhas acima da especificação (>35% ISO)	209
Média	32,4±3,1
Intervalo de confiança de 95%	32,4±0,19

Calculou-se também o intervalo de confiança 95% destes valores sendo este toma o valor de 0,19 para esta amostra de 1000 rolhas. Isto indica que com 95% de confiança a média de brancuras destas rolhas está entre 32,4-0,19 e 32,4+0,19, ou seja entre 32,21 e 32,59. O cálculo mais detalhado deste valor encontra-se no Anexo B.

De modo a verificar qual o impacto dos defeitos presentes no disco da rolha nas medições, efetuaram-se quatro medições adicionais a cada rolha sendo que uma foi no outro disco e as restantes três foram em diferentes pontos do corpo. Assim, da mesma forma, o resumo dos valores está apresentado na Tabela 8.

Tabela 8-Resumo dos resultados das medições da brancura com o colorímetro em cinco pontos da rolha.

Classe de rolhas	Quantidade de rolhas
Rolhas abaixo do limite de especificação (<30% ISO)	144
Rolhas dentro da especificação ($30\% \leq \%ISO \leq 35\%$)	793
Rolhas acima do limite de especificação (>35% ISO)	63
Média	32,2±2,1
Intervalo de confiança de 95%	32,2±0,13

Com estes resultados percebe-se que quanto maior o número de medições maior a quantidade de rolhas que se inserem na classe das rolhas dentro de especificação, o que sugere que num possível controlo de qualidade quanto maior o número de medições mais fiáveis os resultados. Contudo é de salientar que as medições de brancura efetuadas no corpo da rolha sofreram um erro acrescido devido ao facto do diâmetro da janela de medição do aparelho ser superior à área de rolha que este consegue cobrir e, como tal, parte dos feixes de radiação emitida foram dispersos no meio vizinho.

Apesar disto, ao comparar as médias apresentadas na Tabela 7 e 8 não existe grande diferença e ambos os valores estão dentro da mesma gama de erro.

- **Medição da percentagem de brancura ISO de rolhas de duas máquinas diferentes**

Como foi reportada uma grande diferença entre as lavações existentes em duas máquinas distintas na Unidade Industrial Equipar (Máquina 3 e Máquina 6) repetiu-se este procedimento de medição da percentagem de brancura ISO para cada uma das máquinas. Assim, foram medidas 850 rolhas brancas da máquina 3 e 550 da máquina 6. Neste caso, e devido à falta de tempo, foram analisados apenas o melhor disco de cada rolha. Os resultados resumidos encontram-se nas Tabelas 9 e 10 para as máquinas 3 e 6, respetivamente.

Tabela 9-Resumo das brancuras ISO de 850 rolhas da máquina de lavação nº3.

Classe de rolhas	Nº de rolhas
Rolhas abaixo de especificação (<30% ISO)	73
Rolhas na especificação ($30\% \leq \%ISO \leq 35\%$)	422
Rolhas acima de especificação (>35% ISO)	356
Média	34,3±3,2
Intervalo de confiança de 95%	34,3±0,22

Tabela 10-Resumo das brancuras ISO de 550 rolhas da máquina de lavação nº6.

Classe de rolhas	Nº de rolhas	Nº de rolhas para máquinas iguais
Rolhas abaixo de especificação (<30% ISO)	58	90
Rolhas na especificação ($30\% \leq \%ISO \leq 35\%$)	256	396
Rolhas acima de especificação (>35% ISO)	236	365
Média	34,2±3,2	-
Intervalo de confiança de 95%	34,2±0,27	-

Comparando os resultados para as duas máquinas não se observa qualquer diferença em termos das médias de brancuras ISO obtidas. Dado que não foram analisadas o mesmo de número de rolhas para ambas as máquinas é necessário fazer uma proporção do número de rolhas de cada classe que se deveria obter para resultados iguais entre as máquinas. Assim, para que as máquinas tivessem os mesmos resultados, as rolhas que se deveriam ter obtido para a máquina 6 são os apresentados como número de rolhas para máquinas iguais na Tabela 10. Desta forma, comparando os resultados esperados com os da Tabela 9 conclui-se que a máquina 3 produz mais rolhas dentro de especificação. Contudo, a diferença não é significativa o suficiente para indicar que um tambor de lavação seja melhor processualmente que o outro.

- **Medição da percentagem de brancura ISO para outra classe de rolhas (classe A)**

Considerando as diferentes classes de rolhas TT existentes e a respetiva valorização pelo mercado, também se procurou perceber se existiam diferenças entre as brancuras obtidas em diferentes classes de rolhas. Desta forma mediu-se as brancuras ISO de 370 rolhas brancas de classe A escolhendo como ponto de medição o melhor disco de cada rolha como já efetuado

anteriormente para as rolhas de classe B. Os resultados destas medições estão resumidos na Tabela 11.

Tabela 11-Resumo das brancuras ISO obtidas para 350 rolhas de classe A.

Classe de rolhas	Nº de rolhas para 370 rolhas analisadas	Estimativa do nº de rolhas para 1000 rolhas analisadas
Rolhas abaixo de especificação(<30% ISO)	35	95
Rolhas na especificação($30\% \leq \%ISO \leq 35\%$)	172	465
Rolhas acima de especificação(>35% ISO)	163	440
Média	34,5±3,4	-
Intervalo de confiança de 95%	34,5±0,36	-

Comparando os valores da estimativa do número de rolhas obtidas em cada classe, caso tivessem sido analisadas 1000 rolhas brancas de classe A, com os da Tabela 7 referentes às rolhas com as mesmas características mas de classe B, percebe-se que na classe A existem menos rolhas abaixo de especificação e mais rolhas acima de especificação, o que leva a que a média de brancuras desta classe seja superior, apesar de caírem na mesma banda devido ao desvio padrão associado. Estes resultados evidenciam a necessidade de avaliar cada classe de rolhas e a cada uma atribuir uma gama de brancuras aceitável.

4.3 Avaliação do processo de lavação

4.3.1 Determinação da concentração e pH dos reagentes

Para que um processo decorra consoante o esperado é necessário que os reagentes intervenientes no mesmo estejam de acordo com as especificações estabelecidas. Assim, optou-se por começar com a determinação de parâmetros básicos acerca dos reagentes como a concentração e o pH para posteriormente poder acreditar na fiabilidade dos resultados obtidos nos ensaios. Os resultados destas determinações encontra-se resumido na Tabela 12, os cálculos mais detalhados encontram-se no Anexo C.

Tabela 12-Caracterização dos reagentes da lavação.

Reagente	Concentração (%)	pH
Peróxido de hidrogénio (H_2O_2)	31,0	3,4
Hidróxido de Sódio ($NaOH$)	9,4	13,4
Bissulfato de sódio ($NaHSO_4$)	1,9	1,0

As concentrações indicadas pela empresa são de 35±1% para o peróxido de hidrogénio, de 9±2% para o hidróxido de sódio e de 2±0,5% para o bissulfato de sódio. Assim, pode-se considerar que os valores obtidos são semelhantes aos indicados. A diferença de 3% na

concentração do peróxido pode dever-se ao facto de este se decompor facilmente e como tal durante o transporte e armazenamento a sua concentração pode ter diminuído.

4.3.2 Determinação da composição do efluente de lavação

- **Avaliação por titulação potenciométrica do consumo dos produtos de reação (peróxido de hidrogénio residual)**

Na Tabela 13 encontra-se a evolução de consumo de peróxido de hidrogénio residual, estando nesta representados os valores de concentração no início e no final da 3ª oxidação.

Tabela 13-Evolução do consumo de peróxido de hidrogénio.

Concentração de peróxido no <u>início</u> da 3ª oxidação (%):	Concentração de peróxido no <u>final</u> da 3ª oxidação (%):
6,8	3,5

Atendendo à evolução do consumo de titulante verifica-se que cerca de 77,6% do peróxido de hidrogénio é consumido até ao início da terceira oxidação. Seguidamente, na segunda fase de lavação é usado cerca de 10,9% de peróxido, perfazendo um total de gasto deste composto de 88,5%, o que significa que cerca de 11,5 % do peróxido de hidrogénio inicial não foi usado.

Mediu-se o pH desta solução o qual é de 13,4, ou seja, igual ao pH do hidróxido de sódio usado na reação, o que indicia um excesso deste composto apesar de, de acordo com a estequiometria da reação usada (4 de peróxido de hidrogénio para 1 de hidróxido de sódio), o resultado devesse ser o contrário.

- **Avaliação dos compostos presentes no efluente de lavação por FTIR-ATR**

Procedeu-se à liofilização da amostra de efluente de lavação recolhida e de seguida foi efetuado o FTIR-ATR da mesma, cujo resultado obtido está apresentado na Figura 27.

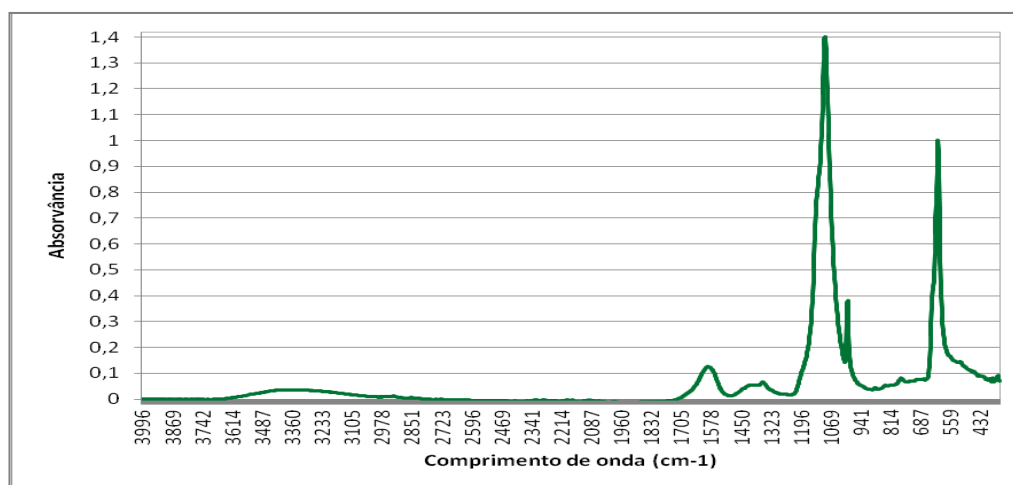


Figura 27-FTIR-ATR do efluente de lavação.

Através da análise da Figura 27 observa-se uma banda na gama dos 3100-3500 cm^{-1} que corresponde às vibrações de alongamento das ligações O-H dos polissacarídeos e da suberina presentes na cortiça. Identificou-se também um pico na zona dos 2930 cm^{-1} que é característico das vibrações de alongamento das ligações C-H das cadeias alifáticas olefínicas da suberina. Os picos no comprimento de onda de aproximadamente 1600 e 730 cm^{-1} são devido às vibrações de alongamento das ligações C=C.

Por forma a conferir os picos obtidos na Figura 27 fez-se a análise a um grânulo de cortiça por FTIR-ATR para comparação com os resíduos secos do efluente de lavação, optou-se por realizar esta análise uma vez que era provável a presença deste composto na matéria seca do efluente de lavação dado que as rolhas possuem pó de cortiça proveniente da fase de retificação. O resultado desta análise encontra-se na Figura 28.

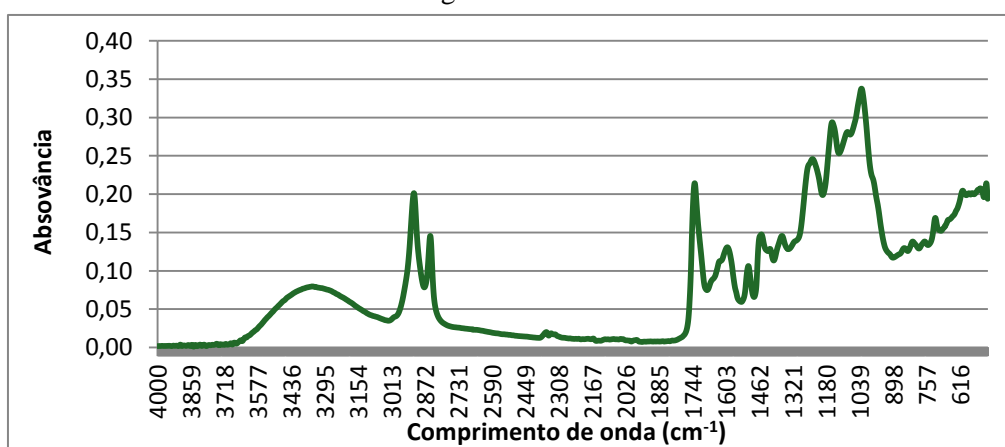


Figura 28-Espectro de FTIR-ATR de um grânulo de cortiça.

Na Figura anterior é possível observar duas bandas pouco específicas nos 2917 e 2848 cm^{-1} que correspondem a vibrações de alongamento das ligações C-H em funções alifáticas. As bandas de maior intensidade são a de 1736 cm^{-1} e as bandas de 1010-1300 cm^{-1} que se devem às vibrações de alongamento das ligações carbonilo (C=O), maioritariamente provenientes da suberina, e a procedentes das ligações C-O dos polissacarídeos e da lenhina, respetivamente.

Como na Figura 28 existiam picos por identificar, para os determinar efetuou-se a mesma análise às colas de discos e às colas usadas no corpo como mostra a Figura 29.

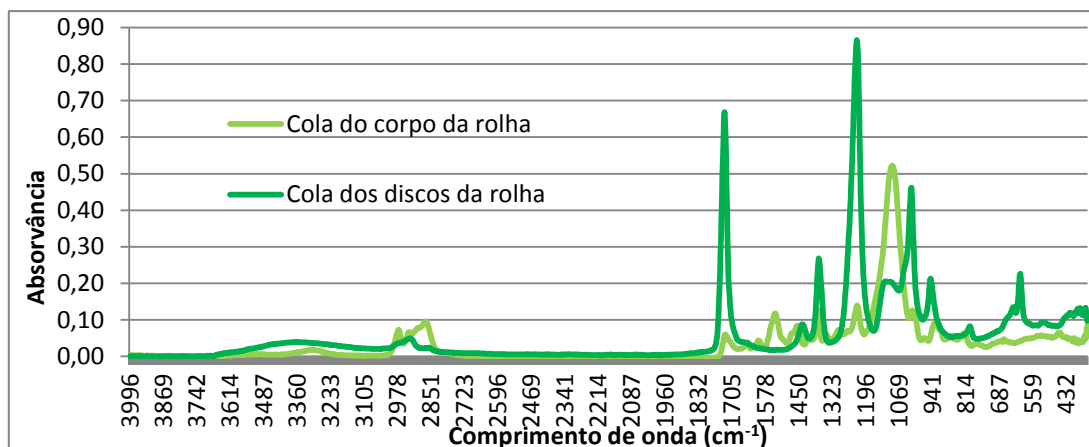


Figura 29-Espectro de FTIR-ATR da cola dos discos e do corpo usadas nas rolhas TT.

Na Figura 29 observam-se bandas no intervalo 3100-2850 cm^{-1} que são relativas a vibrações de alongamento das ligações C-H. O espectro da cola usada no corpo aglomerado tem três bandas características: 1684, 1529 e 1084 cm^{-1} que correspondem às vibrações de alongamento das ligações C=C do anel aromático, das ligações N-H e C-N e ainda das ligações C-O-C do grupo éter, respetivamente. O espectro da cola dos discos apresenta também 3 bandas principais: 1728, 1223, 1100-1000 cm^{-1} que correspondem às vibrações de alongamento dos grupos carbonilo (C=O) da ligação éster, da ligação C-O do grupo éster e da ligação C-O-C do grupo éter, respetivamente.

Por fim comparou-se todos os gráficos apresentados anteriormente nas Figura 27, 28 e 29. Esta comparação encontra-se representada na Figura 30 (esta figura encontra-se em maior escala no Anexo D).

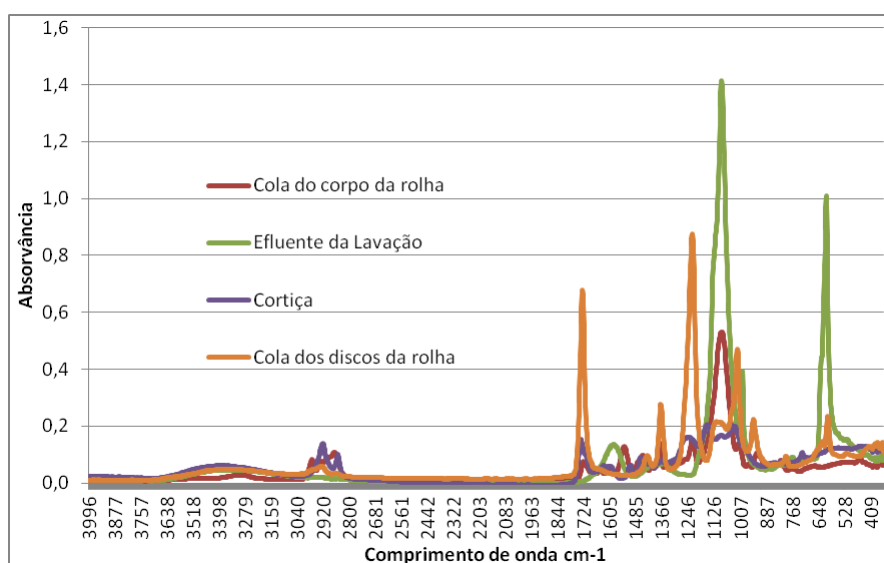


Figura 30-FTIR-ATR da cortiça, do efluente de lavagem, das colas do corpo (B e F) e das colas de discos.

Por comparação dos vários gráficos percebe-se que os picos das bandas dos 1730, 1440, 1366, 1230, 1100, 980 e 600 cm^{-1} devem-se à degradação da cola usada para unir os discos ao corpo da rolha. O pico na banda dos 1100 cm^{-1} apesar de ser influenciado pela degradação da cola usada para os discos é ainda aumentado pela degradação da cola usada no corpo que também apresenta um pico característico nessa banda. Assim, na Tabela 14, encontra-se o resumo de todos os picos para que melhor se perceba que tipo de resíduos se encontra no efluente de lavagem.

Tabela 14-Resumo dos picos obtidos para o FTIR-ATR da cortiça, do efluente de lavagem e das colas usadas na rolha.

Banda (cm ⁻¹)	Ligação correspondente
3100-3500	Vibrações de alongamento das ligações O-H dos polissacarídeos e da suberina da cortiça
2850-3100	Vibrações de alongamento das ligações C-H em CH ₂ e CH ₃
2840-2930	Vibrações de alongamento das ligações C-H em funções alifáticas(CH ₂)
1720-1740	Vibrações de alongamento das ligações carbonilo (C=O) em ésteres
1684	Vibrações de alongamento das bandas amídicas
1600	Vibrações de alongamento das ligações C=C
1529	Vibrações de alongamento das ligações C=C
1450	Vibrações de deformação das ligações da segunda banda amídica
1200-1300	Vibrações de alongamento das ligações C-O do grupo éster
1080-1150	Vibrações de alongamento das ligações C-O-C do grupo éter
1000-1100	Vibrações de alongamento das ligações C-O

Com estas informações é possível verificar a existência de fragmentos de baixa massa molecular de cola de poliuretano degradada no final da lavagem que, em pequena percentagem, pode ter origem do processo de retificação das rolhas mas também como produto da reação de oxidação. Esta degradação da cola pode ser o motivo das irregularidades observadas no corpo da rolha após a lavagem.

- **Avaliação dos compostos presentes no efluente de lavagem por RMN**

Para confirmar os resultados apresentados no ponto anterior, e de modo a obter mais informação e informação mais precisa, foi efetuado o RMN da matéria seca do efluente de lavagem (Figura 31), bem como o da cortiça (Figura 32).

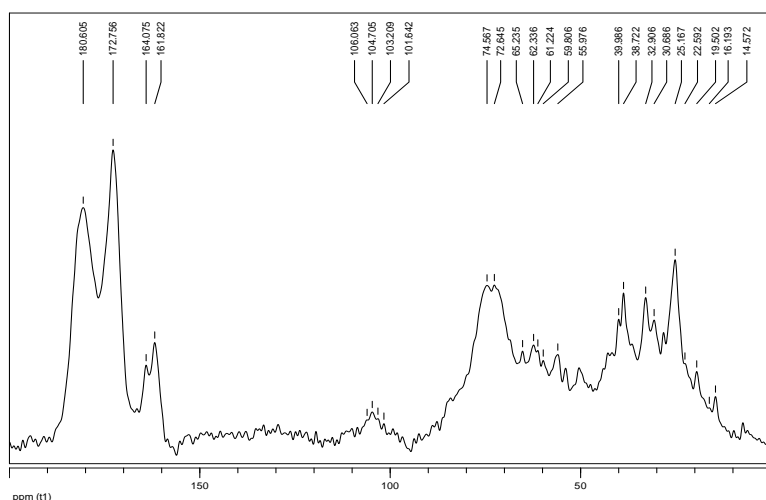


Figura 31-Espectro de RMN da matéria seca do efluente de lavagem

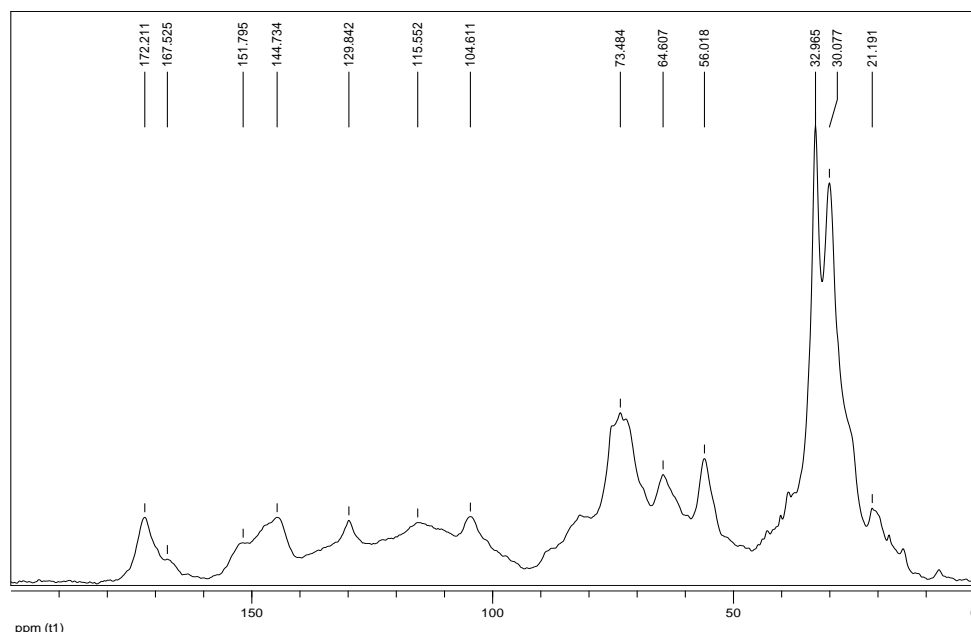


Figura 32-Espectro de RMN da cortiça.

Começando por analisar a Figura 32 observam-se dois picos entre os 30 e os 33 ppm que correspondem aos carbonos alifáticos da suberina (CH_2)_n. O pico presente nos 56 ppm é característico dos grupos metoxilo ($-\text{OCH}_3$) da lenhina. Ainda na Figura 32 encontram-se picos na zona dos 60 a 80 ppm que estão relacionados com a presença de celulose e hemiceluloses e, por fim, nos 172 ppm estão representados os grupos carboxilo ($-\text{COO}$) da suberina e das hemiceluloses.

No espectro do efluente (Figura 31) estes picos mantêm-se, no entanto de forma mais atenuada, o que indica que estes compostos permanecem nas rolhas de cortiça. A única exceção encontra-se por volta dos 160 a 190 ppm que se pode atribuir a presença de grupos pertencentes da ligação uretano provenientes da cola parcialmente degradada. Na Tabela 15 encontram-se os picos evidenciados em ambos os espectros de RMN com a respetiva distinção.

Tabela 15-Picos evidenciados pelos espectros de RMN para a cortiça e o efluente de lavação.

Banda de desvios químicos (ppm)	Grupo funcional correspondente
RMN da Cortiça	
10-25	$-\text{CH}_3$
25-40	$-\text{CH}_2 -$
40-50	$> \text{CH} -$
60-100	$> \text{CH} - \text{OH}$
100-125	$-\text{CH} =$
125-140	$> \text{C} =$
140-160	$= \text{CH} - \text{O}$
160-178	$\text{CH}_2 = \text{O} -$

RMN do efluente de lavação	
90-155	$-CH =$
160-165	$-NH - CO -$
165-200	$> C = O$

- **Quantificação da cola degradada no efluente de lavação**

Uma vez que foi comprovada a existência de cola no efluente de lavação, e como se suspeitava ser esse o motivo da irregularidade da superfície das rolhas foi também importante perceber que quantidade de cola é degradada durante a reação. Os resultados desta determinação, que foram obtidos segundo o procedimento apresentado no ponto 3.5.2.2, encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16-Quantidade de cola degradada presente na matéria seca do efluente de lavação.

Amostra	Massa de matéria seca inicial (g)	Percentagem de cola degradada (%)
Efluente de lavação 0 (EL0)	1,0010	28,3
Efluente de lavação 1 (EL1)	1,0034	16,4
Efluente de lavação 2 (EL2)	1,0060	11,1

Na Tabela 16 a amostra EL0 corresponde ao efluente de lavação de rolhas de calibre 44x23,5 e as amostras EL1 e EL2 correspondem a lavagens de rolhas de calibre 38x23 com algumas horas e dois dias de estabilização, respetivamente. Assim, e dado que a lavação ocorreu na mesma máquina, observam-se diferenças significativas nos resultados dependendo do calibre das rolhas em uso e do seu tempo de estabilização. A diferença notória deve-se ao facto de, no caso da lavação de rolhas de maior calibre, ser possível a recolha de efluente no início da terceira oxidação e nas de menor calibre isto não se verifica, ou seja, não existem excedentes de reagentes. Uma possível explicação será a maior área superficial do mesmo volume de rolhas mais pequenas em relação às maiores, que aumenta o aproveitamento dos reagentes inseridos.

Para determinar qual a percentagem de cola colocada na rolha que foi degradada seria necessário saber o volume de efluente de lavação produzido pela máquina e a que massa de matéria seca a que isso corresponderia.

4.3.3 Análise ICP-AES da água usada na lavação

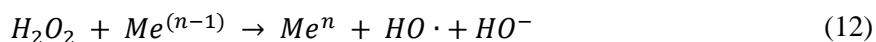
Devido ao excesso de hidróxido de sódio no efluente de lavação, ao contrário do que era expectável, devido à estequiometria da reação (4 de peróxido de hidrogénio para 1 de hidróxido de sódio), decidiu-se efetuar uma análise ICP-AES à água usada durante o processo de lavação. Esta decisão foi tomada uma vez que havia suspeitas da existência de metais de transição na água que estariam a decompor o peróxido de hidrogénio.

Os resultados das análises ICP obtidos para uma primeira amostra recolhida (AF0) e para o furo um (AF1) e furo dois (AF2) encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17-Resultados das análises ICP à água da reação.

Amostra (metal) ppm	AF0	AF1	AF2	Amostra (metal) ppm	AF0	AF1	AF2
Li		47	37	Ni		0,7	7
Be		<0,1	<0,1	Cu	26	9,2	18
B	15	20	22	Zn	10	24	60
Na	40600	49170	54550	As		5	3
Mg	5100	5879	6541	Se		<2	<2
Al		<5	10	Rb		1	2
Si	25890	34600	29640	Sr	61	57	84
P	193	326	189	Mo		<1	<1
K	2570	3416	3972	Ag		27	<1
Ca	4320	4854	6891	Cd		<0,1	0,2
V		2	1	Sn		<1	<1
Cr	1,4	3	3	Sb		<0,1	<0,1
Mn		<0,1	0,8	Ba	21	22	38
Fe		21	34	Pb		<0,1	0,2
Co		<0,1	0,5	U		0,1	0,1

Na tabela anterior observa-se a presença de diversos metais tais como o Manganês (Mn), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn) e Estrôncio (Sr). Estes reagem com o peróxido de hidrogénio promovendo a sua decomposição segundo o mecanismo de reação de Fenton, presente na Equação 12.



A empresa tem um sistema de tratamento de água através de membranas seletivas para o ferro e manganês que, por ventura, poderia ser substituído por colunas de permuta iónica, que é um processo menos dispendioso, ou por membranas capazes de reter todos estes metais, por forma a otimizar este processo.

A permuta iónica consiste num processo de separação baseado na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação química, implicando o contacto íntimo entre duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás) entre as quais os constituintes se distribuem indiferentemente. Esta operação é usada na purificação de correntes, como é o caso em discussão, ou na separação de componentes de uma mistura [39].

Este processo envolve a troca estequiométrica de um ião por outro, obedecendo a uma relação de equilíbrio. Este processo envolve duas colunas, uma com resina aniónica e outra com resina catiónica. Por exemplo, na desionização da água, uma coluna com uma resina aniónica, inicialmente saturada com iões hidróxido, e uma resina, inicialmente saturada com iões H^+ ,

permutam com os iões presentes na água. As resinas de permuta iónica são quase sempre constituídas por poliestireno reticulado com divinilbenzeno (DVB), possuindo grupos funcionais ácido ou base, fortes ou fracos, dando à resina o seu carácter de permuta de catiões (resina catiónica) ou aniões (resina aniónica), respetivamente [39]. As vantagens e desvantagens deste tipo de operação estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18-Vantagens e desvantagens da permuta iónica.

Vantagens [40]	Desvantagens [41]
Processo bastante usado industrialmente	Incrustações de sulfato de cálcio e de ferro
Ecológica	Adsorção da matéria orgânica
Barato em comparação com as membranas	Contaminação orgânica provocada pela resina
Permite remover uma maior gama de metais	Contaminação bacteriana
Permite tratar grandes quantidades de água	Contaminação por cloro
Baixo custo de manutenção	Necessita de colunas de reserva

4.4 Otimização do processo de lavação das rolhas Twin Top®

4.4.1 Lavagem no equipamento laboratorial

Começou-se por simular o processo lavagem convencional, que é o atualmente aplicado na indústria, este serve de base de comparação para as propostas de otimização apresentadas. Este estudo avaliou o perfil de consumo de reagentes bem como a média da brancura ISO no final de cada oxidação. Os resultados encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19-Resumo da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavagem Convencional.

Etapa	pH do efluente	V (HCl) gasto	% de NaOH	V (KMnO4) gasto	% de Peróxido	Média de brancuras ISO
1ª Oxidação	9,2	0,3	1,1	3,9	6,6	23,8±2,7
2ª Oxidação	9,9	2,3	8,4	5,3	9,0	27,2±3,4
3ª Oxidação	10,3	4,2	15,1	5,8	9,9	27,3±2,9

Por forma a validar os resultados obtidos foi efetuada uma repetição do ensaio anteriormente realizado, sendo que os valores são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20-Resumo da repetição da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavagem Convencional.

Etapa	pH do efluente	V (HCl) gasto	% de NaOH	V (KMnO4) gasto	% de Peróxido	Média de brancuras ISO
1ª Oxidação	8,6	0,1	0,2	1,2	1,0	26,8±2,3
2ª Oxidação	9,8	0,2	0,4	1,5	1,3	27,2±2,0
3ª Oxidação	10,1	0,5	0,8	1,7	1,4	30,3±3,8

Nas Tabelas 19 e 20 pode-se verificar que da segunda para a terceira oxidação ocorre uma grande acumulação de hidróxido de sódio o que provoca uma diminuição da concentração do ião hidroperóxido que é o potenciador do branqueamento. Por outro lado, a maior acumulação de peróxido de hidrogénio dá-se da primeira para a segunda oxidação, o que evidencia a saturação das rolhas relativamente ao branqueamento. Quanto às percentagens médias de brancura ISO obtidas os resultados, apesar de aparentemente parecerem discordantes, pertencem ao mesmo intervalo de erro e como tal são equivalentes.

Com o intuito de avaliar se o pH (no final igual a 13,4) estaria a afetar a reação também foi realizada esta análise para a lavação com o dobro do volume de solução de hidróxido de sódio a metade da concentração, para a lavação juntando os reagentes antes da entrada no evaporador rotativo e outra lavação adicionando o peróxido de hidrogénio em duas fases, ou seja, é adicionada metade do peróxido, todo o hidróxido de sódio e o restante peróxido. Os resultados destes ensaios encontram-se nas Tabelas 21, 22 e 23 respetivamente.

Tabela 21-Resumo da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavação com o dobro do volume de hidróxido de sódio a metade da concentração.

Etapas	pH do efluente	V HCl gasto	% de NaOH	V KMnO₄ gasto	% de Peróxido	Média brancura ISO
1ª Oxidação	9,6	0,1	0,2	1,15	1,0	20,4±2,3
2ª Oxidação	10,2	0,4	0,7	2,15	1,8	24,7±2,6
3ª Oxidação	10,0	0,4	0,7	0,55	0,5	28,9±3,3

Tabela 22-Resumo da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavação juntando os reagentes antes da entrada no evaporador rotativo.

Etapas	pH do efluente	V (HCl) gasto	% de NaOH	V (KMnO₄) gasto	% de Peróxido	Média de brancuras ISO
1ª Oxidação	7,9	0	0,0	0,6	0,5	23,8±2,8
2ª Oxidação	9,3	0,1	0,2	0,1	0,1	22,5±3,3
3ª Oxidação	9,3	0,3	0,5	0,15	0,1	22,6±2,4

Tabela 23-Resumo da análise do perfil de consumo de reagentes para a lavação com adição do peróxido de hidrogénio em duas fases.

Etapas	pH do efluente	V (HCl) gasto	% de NaOH	V (KMnO₄) gasto	% de Peróxido	Média de brancuras ISO
1ª Oxidação	8,1	0	0,0	0,5	0,4	23,2±1,8
2ª Oxidação	9,7	0,15	0,3	0,3	0,3	29,4±2,8
3ª Oxidação	9,8	0,3	0,5	0,1	0,1	23,6±3,6

Na Tabela 21 percebe-se que o resultado da percentagem de brancura ISO no final da terceira oxidação é aproximadamente igual ao obtido na lavação convencional, o que indica que

esta é uma alternativa com alguma importância. Na Tabela 22 percebe-se que a percentagem de brancura ISO obtida no final é menor do que nos outros dois casos, o que indica que, em princípio, este método alternativo não atinge o propósito requerido. Por outro lado, o ensaio com o dobro do volume de solução de hidróxido de sódio a metade da concentração é o que se mostra mais promissor quando comparada com a lavação convencional (Tabela 19). Quanto ao perfil de consumo de reagentes estes não são conclusivos pois tanto existe aumento como diminuição dos mesmos ao longo do processo.

Relativamente aos resultados apresentados na Tabela 23, estes não se mostram especialmente interessantes, apesar de parecerem promissores, uma vez que a percentagem de brancura ISO obtida fica aquém das exigências.

4.4.2 Lavagem no equipamento piloto

O primeiro passo passou por simular a lavagem Branca atualmente aplicada a nível piloto para perceber possíveis erros e para servir de método de comparação aos restantes ensaios que se efetuassem posteriormente. Assim, na simulação da lavagem em curso os resultados obtidos foram os apresentados na Tabela 24.

Tabela 24-Resultados da lavagem convencional em condições piloto

Fase da Lavagem	Média da Brancura ISO
1ª Oxidação	24,2±2,6
2ª Oxidação	33,1±3,2
3ª Oxidação	34,2±3,3
Final	23,7±2,3
Média da brancura ISO de 1000 rolhas brancas de classe B	32,4±3,1

A conclusão mais importante que se pode retirar destes dados é que a terceira oxidação é pouco eficaz, dado que aumenta a brancura ISO das rolhas em apenas 1% e, com tal, pode ser ponderada a sua eliminação e/ou a alteração das oxidações que a antecedem de modo a manter os níveis de brancura praticados.

Como se pode observar na Tabela anterior existe uma discrepância significativa entre as brancuras das rolhas obtidas no final do processo a nível piloto e o valor esperado, que corresponde à média de brancuras obtida para as 1000 rolhas de lavagem Branca, classe B, descritas anteriormente (Tabela 7). Este fenómeno deve-se a problemas de construção da própria máquina que após o enxaguamento das rolhas deixa de simular o processo industrial e provoca um processo de reversão da brancura (amarelecimento). O amarelecimento dos materiais celulósicos é um processo complexo com enormes implicações económicas e que resulta de um processo de envelhecimento das fibras [42].

Assim devem ser tidos em conta, em possíveis melhorias da máquina, fatores como a temperatura, humidade, presença do ar, luz e outros de modo a minimizar este problema. Isto porque a lenhina, os seus produtos de degradação, a celulose, as hemiceluloses e os seus produtos de conversão formados por hidrólise, oxidação e degradação levam à formação de cromóforos que conferem cor escura às rolhas de cortiça [43].

É de notar que a qualidade das rolhas avaliadas anteriormente não pode ser estritamente comparadas dado as anteriores serem de classe B e as usadas nos ensaios serem rolhas com defeitos. Esta diferença nas rolhas é visível através do pior aspeto dos discos das segundas e que, como tal, repercutiu-se nas medições de brancura efetuadas.

A principal diferença entre os procedimentos das duas escalas reside na retirada das rolhas. Na escala laboratorial sempre que se efetua a retirada das rolhas estas já passaram por enxaguamento e neutralização independentemente da oxidação em que se esteja. Ou seja, para avaliar as rolhas da lavação existentes no fim da primeira oxidação estas, para além de sofrerem a primeira oxidação, passam também pela neutralização com bissulfato de sódio seguido de enxaguamento e secagem. Na máquina piloto estas podem ser simplesmente retiradas no final da oxidação sem a adição de nenhum processo dado já se encontrarem secas devido à temperatura que se faz sentir dentro da mesma.

Avaliou-se também a lavação usando o hidróxido de sódio a metade da concentração da aplicada atualmente (mas o dobro do volume), alterando a ordem de adição ou seja, intercalando metade do peróxido de cada vez com o hidróxido de sódio e ainda juntando os reagentes antes do contacto com a rolha para que estes quando caem sobre a mesma já estejam a reagir, tal como aconteceu para os ensaios laboratoriais. A Tabela 25 resume os resultados obtidos para todos estes ensaios a nível piloto.

Tabela 25-Resumo das brancuras obtidas nos vários ensaios à escala piloto.

	Lavação Convencional	Juntando os reagentes	NaOH a metade da concentração em todo o processo	Alternando soda e peróxido
1ª Oxidação	24,2±2,6	23,2±2,2	24,4±2,7	17,0±2,5
2ª Oxidação	33,1±3,2	30,8±2,7	30,5±3,6	19,2±2,2
3ª Oxidação	34,2±3,3	30,7±3,5	33,3±3,3	20,3±2,7
Final	23,7±2,3	22,0±2,3	19,4±2,4	9,8±1,7

Como se pode verificar na Tabela anterior as conclusões retiradas da escala laboratorial (Tabelas 21 a 23) confirmam-se a uma escala maior.

Como nenhuma destas alternativas se mostrou suficientemente satisfatória foram-se avaliar novos métodos possíveis tais como: fazer apenas uma oxidação com a quantidade total de reagentes que se usaria durante todo o processo, reduzir o processo a duas oxidações, usar o mesmo volume de NaOH a metade da concentração em todo o processo e usar o hidróxido de

sódio a metade da concentração na terceira oxidação. Os resultados das brancuras obtidos para estes ensaios piloto encontram-se resumidos na Tabela 26.

Tabela 26-Resumo dos ensaios piloto com o NaOH a metade da concentração na 3ª Oxidação, com o NaOH a metade da concentração em todo o processo e em apenas 1 Oxidação e apenas 2 Oxidações.

	NaOH a metade na 3ª Oxidação	Metade do hidróxido de sódio	Tudo em 1 Oxidação	Apenas 2 Oxidações
1ª Oxidação	19,6±2,6	20,8±2,7	31,3±2,6	25,1±2,6
2ª Oxidação	22,0±2,6	23,4±2,7	-	27,1±3,0
3ª Oxidação	23,7±2,7	24,7±2,8	-	-
Final	22,8±2,4	16,4±2,0	-	-

Os ensaios com o hidróxido de sódio a metade quer em todo o processo quer apenas na terceira oxidação não se mostram alternativas viáveis devido às suas baixas percentagens de brancura ISO obtidas. O ensaio com apenas duas oxidações foi alterado sendo que na primeira oxidação foi adicionada a carga de reagentes equivalente à primeira oxidação mais metade da carga usualmente adicionada na terceira oxidação. Ao compararmos estes resultados com os apresentados na Tabela 25 para a lavagem convencional (segunda oxidação) percebe-se que as alterações efetuadas mudaram num mau sentido os resultados, ficando estes muito aquém do esperado.

Por fim, o ensaio com toda a carga de reagentes em apenas uma oxidação mostra-se uma opção cuja brancura cai dentro da mesma gama do atualmente praticado considerando o intervalo de erro (desvio padrão). Desta forma foi repetido este ensaio no entanto, devido a problemas de construção da máquina piloto, a adição de reagentes deu-se pela porta e não pelo copo de entrada de reagentes apresentados anteriormente na Figura 25. Contudo, esta pequena diferença no procedimento mostrou ter um impacto significativo nos resultados obtidos como mostra a Tabela 27.

Tabela 27-Repetições do ensaio com apenas 1 oxidação com a carga total de reagentes.

Ensaio com tudo em 1 Oxidação com entrada pela porta	Média de % de brancura ISO
1º Ensaio	41,8±3,3
2º Ensaio (sem pré-aquecimento)	36,3±2,6
3º Ensaio	39,5±4,2

Apesar dos elevados desvios padrão associados, observa-se um aumento da brancura ISO significativo, o que evidencia ainda mais os problemas de construção da máquina não só a nível da exaustão como do aquecimento, da rotação, da programação e do método de entrada dos reagentes. O 2º Ensaio ocorreu quando a máquina ainda estava fria e, como se pode observar,

apesar de estar dentro da mesma gama de valores dos restantes devido ao desvio padrão, a média é bastante mais baixa o que indica que ao iniciar o processo o tambor deve sofrer um pré-aquecimento.

Assim, e devido às diferenças detetadas, efetuou-se um novo ensaio convencional para perceber que percentagens de brancura ISO que conseguia obter. Estes resultados encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28-Repetição do ensaio convencional com alteração do local de entrada dos reagentes do copo para a porta.

Fase da Lavação	Média da Brancura ISO
1ª Oxidação	27,2±2,7
2ª Oxidação	39,7±4,6
3ª Oxidação	47,8±3,1
Final	23,2±2,9

Assim, observa-se que as conclusões retiradas acima para este tipo de lavação já não se verificam. Isto indica que a eficiência da lavação depende grandemente da forma como os reagentes são adicionados. Desta forma, considera-se que estes devem ser adicionados o mais perto da rolha possível e de forma direta. Apesar de haver uma reversão de brancura acentuada, se considerarmos que o resultado final que se obteria, caso não existissem problemas na máquina, seria aproximadamente o do final da terceira oxidação, este seria significativamente mais elevado do que o que se obtém industrialmente (32,4±3,1).

Por fim testou-se ainda um modo de lavação usado noutro tipo de rolhas que compreende apenas duas oxidações mais prolongadas e com o peróxido de hidrogénio mais concentrado (49,5%). Os resultados obtidos não se mostraram interessantes, tal como se pode confirmar na Tabela 29.

Tabela 29-Resultados da lavação com peróxido de hidrogénio a 49,5%.

Fase da Lavação	Média da Brancura ISO
1ª Oxidação	22,1±3,0
Repetição da 1ª Oxidação	22,3±3,8
2ª Oxidação	29,2±5,8
Final	15,9±3,6

Este tipo de lavação para as rolhas Twin Top® especificamente não apresenta uma evolução de brancura ISO suficiente entre a primeira e a segunda oxidação. Esta lavação no tipo de rolhas que é usada produz resultados consideravelmente melhores o que é provocado pela diferença do tamanho do granulado de cortiça utilizado.

Para facilitar a comparação entre todos os métodos de lavação testados definiu-se para cada um deles um número de ensaio como apresenta a Tabela 30 para facilitar a sua representação

gráfica que se encontra na Figura 33. Com esta comparação pretende-se perceber qual ou quais dos métodos testados são os que produzem melhores níveis de brancura ISO.

Tabela 30-Correspondência entre o método testado e o número do ensaio atribuído.

Nº	Descrição do método testado
Ensaio 1	Convencional com adição pelo copo
Ensaio 2	Convencional com adição pela porta
Ensaio 3	Juntando os reagentes antes da adição nas rolhas (pelo copo)
Ensaio 4	Dobro do volume de hidróxido de sódio a metade da concentração (pelo copo)
Ensaio 5	Alternando hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio (pelo copo)
Ensaio 6	Hidróxido de sódio a metade da concentração na 3ª Oxidação
Ensaio 7	Apenas uma oxidação (pela porta)
Ensaio 8	Apenas uma oxidação (pelo copo)
Ensaio 9	Apenas duas oxidações (pela porta)
Ensaio 10	Apenas duas oxidações (pelo copo)
Ensaio 11	Com peróxido de hidrogénio mais concentrado (pelo copo)

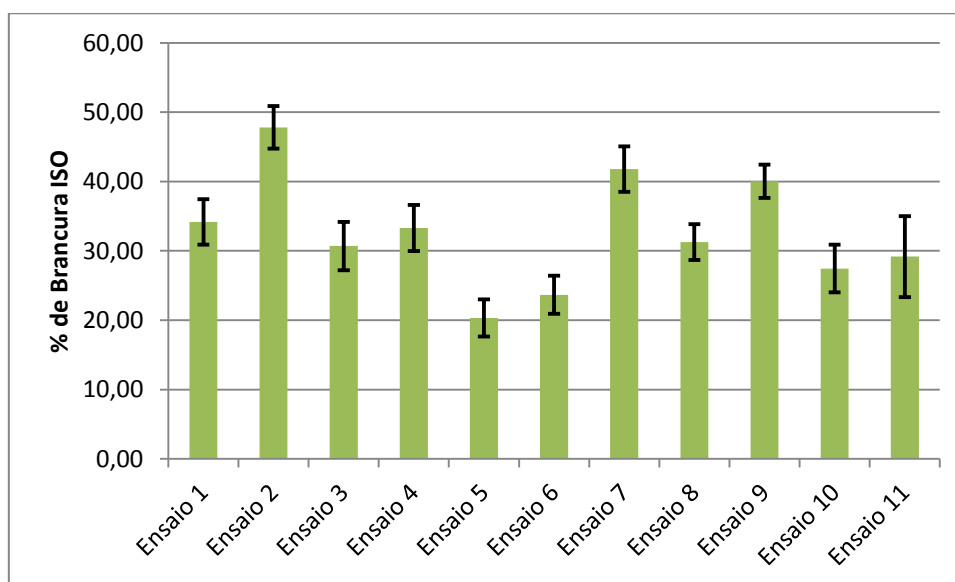


Figura 33-Comparação das percentagens de brancura obtidas para os vários métodos de lavação testados.

Como se pode confirmar na Figura anterior os métodos mais vantajosos em termos das percentagens de brancura ISO obtidas são os do Ensaio 2 e 7 que, de acordo com a Tabela 28, corresponde ao ensaios convencional com a adição dos reagentes pela porta da máquina piloto e ao ensaio que ocorre em apenas uma oxidação com a carga total de reagentes utilizada normalmente durante as três oxidações. Assim, estas são as alternativas que devem ser estudadas de modo a serem implementadas na empresa com substituição ou alternativa à existente permitindo a classificação das rolhas em mais classes do que as atuais.

Outro aspecto a ter em conta é o tempo que demora cada ensaio. O Ensaio 7 representa uma poupança de cerca de 29,3 min em relação ao Ensaio 2 o que é bastante expressivo dado

que uma poupança de tempo se traduz num aumento de produção. Desta forma, e dado que a média dos valores de brancura obtidos estão dentro da mesma gama, a alternativa que se mostra mais auspiciosa é a do Ensaio 7, embora a outra também deva ser tomada em consideração.

O Ensaio 8, que corresponde a efetuar a lavação em apenas duas oxidações, também é interessante muito embora se obtenha uma média da percentagem de brancura ISO ligeiramente mais baixa do que nos Ensaios 2 e 7 e de demorar mais 13,5 min do que o Ensaio 7.

5 Conclusões

Deste trabalho resultaram várias constatações que se passa a descrever na forma de conclusão. Foi analisado o efluente de lavação do ponto de vista do consumo de reagentes, donde resultou que 88,5% do peróxido de hidrogénio é gasto durante o processo, o que se traduz num remanescente de 11,5%.

Para melhor perceber quais os compostos presentes no efluente de lavação analisou-se por FTIR-ATR e por RMN ^{13}C de estado sólido a matéria seca do efluente de lavação recolhido no início da terceira oxidação, visto que nas duas primeiras não existe saída de qualquer líquido. Estes resultados, após serem comparados com os efetuados a um grânulo de cortiça e para as colas aplicadas no processo de produção das rolhas, demonstram a existência de pequenas quantidades de pó de cortiça e de produtos de degradação das colas.

A análise da matéria seca do efluente de lavação por dissolução em um solvente orgânico, tetrahydrofurano, demonstrou que 11 a 28% do material eram produtos de degradação da cola de baixa massa molecular. Concluiu-se ainda que a percentagem de cola degradada obtida aumenta com o aumento do calibre e com a diminuição do tempo de estabilização das rolhas entre a retificação e a lavação. Assim entende-se que a quantidade de reagentes deve ser ajustada consoante o calibre da rolha.

Da análise ICP-AES da água usada durante o processo verificou-se a presença de catiões metálicos tais como crómio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco e estrôncio que podem provocar a decomposição do peróxido de hidrogénio, diminuindo a eficácia do processo de branqueamento das rolhas. Desta forma o método de tratamento de águas usado na unidade industrial Equipar deve ser melhorado ou substituído, sendo que a alternativa apresentada foi as colunas de permuta iónica, uma vez que o seu funcionamento é bem conhecido, ecológico e barato.

Para a determinação de um método de medição da brancura das rolhas, foram analisados os espectros de refletância difusa de rolhas de vários níveis de brancura (rolhas sem lavar e das lavações Natural, Cerveja e Branca) dos quais se concluiu que a região que permite distinguir o grau de refletância das rolhas se situa entre os 450 e os 500 nm. Assim, por analogia à indústria da pasta e papel e devido à existência de um método já estabelecido (ISO 3688), concluiu-se que o comprimento de onda mais adequado é 457 nm.

Aplicando o método anteriormente definido, analisaram-se 1000 rolhas brancas de classe B por colorimetria onde se obteve a percentagem de brancura ISO. Com estes resultados concluiu-se que as rolhas dentro da especificação teriam percentagens de brancura ISO entre os 30 e os 35%, todas as outras estariam fora de especificação.

Dado que se observaram bastantes defeitos nos discos das rolhas e para perceber a sua influência repetiu-se a medição de brancuras ISO para as mesmas rolhas mas em cinco pontos

da rolha em vez de apenas um. Daqui concluiu-se que o maior número de medições por rolha leva a que se obtenham mais rolhas dentro de especificação no entanto, não altera a média das percentagens de brancuras ISO obtidas.

Pela UI Equipar foram relatadas diferenças entre as lavações e os resultados obtidos em duas máquinas das quais foram analisadas rolhas brancas. Com estas medições percebeu-se que não existem diferenças significativas entre as máquinas. Outro aspeto que se queria compreender era se deveriam existir diferentes padrões de brancura ISO para classes de rolhas distintas, pelo que se analisaram rolhas brancas de classe A donde se concluiu que, apesar de esta classe de rolhas ter mais rolhas dentro de especificação que as de classe B, os limites de brancura definidos devem ser mantidos.

Nos ensaios laboratoriais começou-se por simular a lavação existente e perceber qual o perfil de consumo de reagentes. Daqui resultou que o consumo tanto de peróxido de hidrogénio como de hidróxido de sódio diminuem ao longo do processo, tal como já se tinha verificado industrialmente.

Ainda na escala laboratorial foram avaliadas outras alternativas de lavação tais como: lavação com o dobro do volume da solução de hidróxido de sódio a metade da concentração, lavação juntando os reagentes antes da entrada no evaporador rotativo e a lavação adicionando o peróxido de hidrogénio em duas fases. Destes ensaios retirou-se que a alternativa mais viável corresponde ao ensaio com o dobro do volume da solução de hidróxido de sódio a metade da concentração. Estes ensaios foram repetidos a nível piloto donde se retiraram as mesmas conclusões. Assim, como nenhum destes ensaios se mostrou melhor do que o convencional, foram testadas outras alternativas tais como: lavação com hidróxido de sódio a metade da concentração na terceira oxidação, lavação com hidróxido de sódio a metade da concentração durante todo o processo e lavação com apenas uma e duas oxidações. Destas concluiu-se que a mais viável é a lavação com apenas uma oxidação com a carga total de reagentes.

Da repetição do ensaio com apenas uma e duas oxidações e da lavação convencional a colocar os reagentes pela porta, em vez de os colocar pelo local destinado a esse fim, resultou que as médias da percentagem de brancura ISO obtidas são claramente melhores. Assim, pode-se afirmar que a adição dos reagentes deve ser o mais próxima e directa possível da rolha.

De todos os ensaios à escala piloto, os que se mostraram ser as melhores alternativas à lavação atualmente praticada são em primeiro lugar a lavação com apenas uma oxidação e em segundo lugar a lavação existente, ambas com uma adição dos reagentes direta.

5.1 Limitações e trabalho futuro

Durante o presente trabalho surgiram várias limitações começando pela ausência de literatura nesta área. Assim, o conhecimento acerca deste tema foi sendo adquirido com os ensaios e com pesquisa contínua.

Para que o trabalho ficasse completo seria necessário quantificar a quantidade de cola degradada, determinando para isso o volume de efluente de lavagem. Era ainda necessária a avaliação da média de brancura ISO de todas as classes de rolhas Twin Top[®]. E, por fim, para confirmar as conclusões retiradas relativamente à otimização do processo de lavagem, seria indicado realizar alguns ensaios semi industriais ou industriais, com vista à implementação das alterações propostas.

6 Bibliografia

- [1] Amorim & Irmãos, “Presença Mundial, Corticeira Amorim - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça,” 2014. [Consult: 17 Nov. 2014]. Disponível em: <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/presenca-mundial/>.
- [2] Amorim & Irmãos, “Rolhas, Unidades de Negócio - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça,” 2014 [Consult: 17-Nov-2014] Disponível em: <http://www.amorim.com/unidades-de-negocio/rolhas/..>
- [3] Amorim & Irmãos, “Quês e Porquês,” 2014. [Consult: 17-Nov-2014]. Disponível em: http://www.amorimcork.com/natural-cork/what-and-why/?item_id=F24.
- [4] Amorim & Irmãos, “Documentação, Media - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça,” 2014.[Consult: 17-Nov-2014].Disponível em: <http://www.amorim.com/media/documentacao/>.
- [5] Amorim & Irmãos, “Manual da Organização- Sistema de Gestão Integrado,” 2014. [Consult: 20-Nov-2014].Disponível em: <http://www.amorimcork.com/pt/products/certification/>.
- [6] APCOR, “O que é a cortiça?,” 2014. [Consult: 21-Nov-2014].Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/o-que-e-cortica.htm>.
- [7] Pinto-Correia, T., Ribeiro, N. & Potes, J. *Livro Verde dos Montados*. ICAAM: Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais. Évora (2013).
- [8] “A cortiça como um valor acrescentado e sustentável no desenvolvimento de revestimentos multifuncionais,” *Programa operacional, factores de competitividade*, 2014. [Consult: 04-Jun-2015].Disponível em: <http://www.pofc.qren.pt/media/noticias/entity/a-cortica-como-um-valor-acrescentado-e-sustentavel-no-desenvolvimento-de-revestimentos-multifuncionais>.
- [9] M. Silva, “A cortiça- suas características e propriedades,” *UTAD*, 2010. [Consult: 23-Nov-2014].Disponível em: http://www.cifap.utad.pt/A_cortica.pdf.
- [10] L. Gil, “A cortiça como material de construção - Manual técnico,” *APCOR*, Santa Maria de Lamas. [Consult: 30-Nov-2014]. Disponível em: http://www.apcor.pt/userfiles/File/Caderno_Tecnico_F_PT.pdf.
- [11] S. P. Silva, M. a. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, e R. L. Reis, «Cork: properties, capabilities and applications», *International Materials Reviews*, 50 (6), 345–365 (2005).
- [12] APCOR, “Glossário,” 2014. [Consult: 23-Nov-2014].Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/372.htm>.
- [13] Franke, R. & Schreiber, L. Suberin - a biopolyester forming apoplastic plant interfaces. *Current Opinion in Plant Biology*. 10, 252–259 (2007).

- [14] M. Caetano, “Cortiça < Ciência e Tecnologia da Borracha.” Disponível em: http://ctborracha.com/?page_id=894. [Consult: 04-Jun-2015].
- [15] A. Lopes, M. Neto, C. Pascoal, Evtuguin, D. Silvestre, A.J. Gil, A. Cordeiro, N. Gandini, “Products of the permanganate oxidation of Cork, desuberized Cork, Suberin and lignin from *Quercus suber* L.,” *Holzforschung*-, 52, 146–148 (1998).
- [16] Gandini, A., Pascoal Neto, C. & Silvestre, A. J. D. Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in Polymer Science* (Oxford), 878–892 (2006).
- [17] N. Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2ª Ed. New York: Mercel Dekker, Inc, 2001.ISBN:0-8247-0024-4.
- [18] Monica. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, Eds., *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1*, Stockholm Sweden: DE GRUYTER 2009. ISBN:978-3-11-021339-3.
- [19] Sjöström, E. & Alén, R. *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*. 1ª ed. Springer Verlag, Berlim (1998).
- [20] APCOR, *Manual Técnico: Rolhas*. 2011.
- [21] Amorim & Irmãos, “Cortiça e outras Aplicações,” 2014. [Consult: 17-Nov-2014].Disponível em: <http://www.amorimcork.com/pt/natural-cork/cork-and-other-applications/>.
- [22] M. Pereira, Joana Madeira Cardoso, “Expresso | 1001 negócios da cortiça,” *Expresso-Exame*, Lisboa, 30-Maio-2014.
- [23] S. A.-S. A. Corticeira Amorim, S.G.P.S, “Relatório e contas Corticeira Amorim 2013.” Aveiro, 26–29, 2013.
- [24] “-Manual de acolhimento: Produto-Catálogo.” Disponível em: <http://www.amorimcork.com/pt/products/catalogue/>. [Consult: 22-Nov-2014].
- [25] APCOR, “APCOR - Processo - Do Montado à Garrafa,” 2014. [Consult: 23-Dez-2014]. Disponível em: <http://www.apcor.pt/artigo/cortica-do-montado-a-garrafa.htm>.
- [26] Amorim & Irmãos, “Matéria Prima e Processo Produtivo,” 2014. Disponível em: <http://www.amorimcork.com/pt/natural-cork/raw-material-and-production-process/>. [Consult: 27-Dez-2014].
- [27] Celiege- European Cork Federation, “Código Internacional das Práticas Rolheiras.” Disponível em: <http://www.apcor.pt/userfiles/File/CIPR/CIPR2011PT.pdf>. [Consult: 31-Dez-2014].

- [28] Donati, A., Zucchini, G., Solvay, R. Interlox Chimica S.p.A. Process for bleaching and sterilizing cork articles, and cork articles bleached using the said process. Itália. US Patent 005098447^a, 1992.
- [29] C. António Almeida, “Lavação e secagem.” [Consult: 30-Dez-2014]. Disponível em: <http://www.aalmeidacorticas.pt/processo.swf>.
- [30] Sundara, R. Hot peroxide bleaching: Temperature control is vital to maximization of the peroxide bleaching process. *Canadian Chemical News* 50 (1), 15–17 (1998).
- [31] H. H. B. Lee, Stability of hydrogen peroxide in sodium carbonate solutions, *TAPPI JOURNAL*,” Vol. 83(8), 1–9, (2000).
- [32] R. C. Santos, Daniel Nascimento Neves, Gilmar Nascimento Branco, “Espectroscopia na Região do UV-VIS,” 2010. [Consult: 26-Maio-2015]. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAEk5kAL/espectroscopia-na-regiao-uv-vis#>.
- [33] J. M. G. Martinho, “Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível” Lisboa, 43–48, (1994). Disponível em: https://web.ist.utl.pt/ist10984/PDF/1994/Quimica%2052_44-48_1994.pdf.
- [34] J. A. de Griffiths, Peter R. Haseeth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., (2007). ISBN:978-0-471-19404-0
- [35] “Espectroscopia.” [Consult: 03-Jun-2015]. Disponível em: <http://web.ist.utl.pt/jptelo/QOI/main/RMN.pdf>.
- [36] Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, “Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Induzido - ICP-AES | Departamento de Química,” (2015). [Consult: 23-Maio-2015]. Disponível em: <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/espectroscopia-de-emissao-atmica-por-plasma-induzido-icp-aes>.
- [37] “ISO 3688 Pulp-Measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness).” .
- [38] D. R. Lide et al Fluid Properties em *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. David R. Lide, National Institute of Standards and Technology ,6-51, 84^a ed.(2003).
- [39] M. da G. Ferreira et al “Fundamentos e Princípios Físico-Químicos,” 2007. [Consult: 17-Maio-2015]. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view.
- [40] M. da G. Ferreira et al “Experiência 4: Estudo duma resina de permuta iónica,” 2007. [Consult: 18-Maio-2015]. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=295&id=123&option=com_content&task=view.

- [41] N. Tripathi, “As desvantagens da troca iônica | eHow Brasil.” [Consult: 18-Maio-2015].Disponível em: http://www.ehow.com.br/desvantagens-troca-ionica-info_312473/.
- [42] A. D. Rosenau et al “Chromophores in cellulose, VI. First isolation and identification of residual chromophores from aged cotton linters,” (2011). DOI:10.1007/s10570-011-9585-0.
- [43] K. Krainz et al “Effects of selected key chromophores on cellulose integrity upon bleaching. *Holzforschung*, 63 (6), 647–655 (2009).

7 Anexos

- **Anexo A**

Preparação de 500 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 10%

O ácido disponível no laboratório encontra-se à concentração de 95% e possui uma densidade de $1,83 \text{ g/cm}^3$.

Assim, para preparar 500 mL deste ácido a 10 % determinou-se a massa do mesmo que seria necessária da seguinte forma:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{100 \text{ g de solução} \times 10 \text{ g de } H_2SO_4}{9,5 \text{ g de } H_2SO_4} = 10,52 \text{ g de ácido a 95\%} \quad (A.1)$$

Fez-se a passagem desta massa para volume através da massa volúmica da forma apresentada a seguir:

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{\rho_{H_2SO_4}} = \frac{10,52}{1,83} = 5,75 \text{ mL em cada 100 mL de solução}$$

O que implica que, como se pretende preparam 500 mL de ácido a 10% teremos de colocar um volume cinco vezes maior, ou seja, 28,76 mL.

- **Anexo B**

Determinação do intervalo de confiança de 95%

O intervalo de confiança neste caso pode ser determinado com base na Equação D.1.

$$Z_{\alpha/2} \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (B.1)$$

Em que α é o valor decimal do nível de confiança, que neste caso é de 0,95, σ é o desvio padrão da amostra e n é a dimensão da mesma. No caso específico do intervalo de confiança de 95% o valor de $Z_{\alpha/2}$ é igual a 1,96.

Assim, para o caso da medição de 1000 rolhas Twin Top de Lavação branca e classe B (Tabela 7) a Equação anterior toma os valores:

$$1,96 \times \frac{3,1}{\sqrt{1000}} = 0,19$$

Desta forma, é com 95% de confiança que se afirma que a média das brancuras está entre $32,4 \pm 0,19$.

- **Anexo C**

Determinação da concentração dos reagentes (NaOH e H₂O₂) por densidade

Mediram-se 10 mL de peróxido de hidrogénio com uma pipeta volumétrica. Este foi passado para um copo previamente pesado e foi pesado o conteúdo, sendo que o valor de massa obtido foi de 11,3802±0,0001 g. Sabendo que a temperatura do laboratório durante o procedimento era de aproximadamente 20 °C e que a essa temperatura a massa volúmica do peróxido de hidrogénio e da água pura são de 1,45 g/cm³ e 0,998 g/cm³, respetivamente, é possível determinar a concentração do reagente a partir da seguinte equação:

$$\frac{m_{H_2O_2}}{V_{H_2O_2}} = (1 - C) \times \rho_{H_2O} + C \times \rho_{H_2O_2} \quad (C.1)$$

$$\frac{11,3802 \text{ g}}{10 \text{ cm}^3} = (1 - C) \times \frac{0,998 \text{ g}}{\text{cm}^3} + C \times 1,45 \leftrightarrow C = 31\%$$

Procedeu-se da mesma forma para a determinação da concentração em percentagem do hidróxido de sódio no entanto, o volume utilizado foram 20 mL em vez dos 10 mL usados anteriormente. A massa obtida neste caso foi de 22,0833±0,0001 g e a massa volúmica deste composto puro à temperatura do laboratório é de 2,13 g/cm³. Assim, da mesma forma que a anterior é obtida a concentração do NaOH.

$$\frac{m_{NaOH}}{V_{NaOH}} = (1 - C) \times \rho_{H_2O} + C \times \rho_{NaOH} \quad (C.2)$$

$$\frac{22,0833 \text{ g}}{20 \text{ cm}^3} = (1 - C) \times \frac{0,998 \text{ g}}{\text{cm}^3} + C \times 2,13 \leftrightarrow C = 9,4\%$$

Os resultados que eram esperados era de 35% para o peróxido e de 9% para o hidróxido de soda. Como se pode observar não existe diferenças significativas entre os resultados esperados e os obtidos. A diminuição da concentração do peróxido deve-se ao grande intervalo de tempo entre a sua preparação e esta análise.

De igual modo para o bissulfato de sódio a massa obtida foi de 10,1323±0,0001 g. Sabendo que a massa volúmica do bissulfato de sódio puro a 20 °C é 1,8 g/cm³, é possível determinar a concentração do reagente a partir da seguinte equação:

$$\frac{m_{NaHSO_4}}{V_{NaHSO_4}} = (1 - C) \times \rho_{NaHSO_4} + C \times \rho_{NaHSO_4} \quad (C.3)$$

$$\frac{10,1323 \text{ g}}{10 \text{ cm}^3} = (1 - C) \times \frac{0,998 \text{ g}}{\text{cm}^3} + C \times 1,8 \leftrightarrow C = 1,89\%$$

- Anexo D

